

**NEUE BEITRÄGE ZUR
VINYL CYCLOPROPAN- UMLAGERUNG**

Karl Heinz Schröder

1975

NEUE BEITRÄGE ZUR
VINYL-CYCLOPROPAN-UMLAGERUNG

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Karl Heinz Schröder
aus St. Tönis

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch
Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1975

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung
von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der
Zeit vom September 1970 bis Dezember 1974 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die mir stets
erwiesene Unterstützung und großzügige persönliche Förderung.

Herrn H. Huber und seinen Mitarbeitern bin ich für die Aufnahme
der Spektren, Frau M. Schwarz und Herrn H. Schulz für die Anfertigung
der Analysen dankbar. Großen Dank schulde ich Frau H. Augstein
und Frau G. Brüntrup für ihre fleißige und zuverlässige Mitarbeit.

Herzlich gedankt sei auch Frl. L. Steinmayer, deren großen Einsatz
bei der graphischen Gestaltung dieser Arbeit ich besonders hervor-
heben möchte.

Schließlich gilt mein Dank auch den Kollegen im Arbeitskreis für
die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

- I -
INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Einführung

A. Das Trimethylen als Zwischenstufe	1
B. Thermische Reaktionen der Vinylcyclopropane	2
1. Stereoisomerisierung und Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen	2
2. Stereoisomerisierung und Ringerweiterung von Heteroanalogen	9

II. Darstellung der 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclo-
propane

A. 2,2-Diaryl-cyclopropan-aldehyde	12
B. WITTIG-Olefinierungen	13

III. Darstellung der N-Aryliden-cyclopropylamine

A. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)	20
B. Darstellung der [3,3-D ₂]N-(4-Nitro-benzyliden)- (1,2-diphenyl-cyclopropylamine)	21
C. N-Alkyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und [3,3-D ₂]-Derivate	24
D. Darstellung der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl- cyclopropylamine)	28

IV. Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-
vinyl)-cyclopropane

A. Präparative Untersuchung	29
B. Kinetische Messungen	33
1. UV-spektrophotometrische Methode	35
2. Variation des 2-Aryl-vinyl- und des 2,2-Diaryl-Restes	37

	Seite
C. Diskussion	35
V. <u>Versuche in der Reihe der N-Aryliden- und N-Alkyliden-</u> <u>cyclopropylamine</u>	
A. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)	46
1. Präparative Untersuchung	46
2. Kinetische Messungen	49
3. Diskussion	52
B. N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropyl- amine) und [3,3-D ₂]-Derivate	53
1. Vorausgehende Befunde	53
2. NMR-Spektren von Azomethinen und Pyrrolinen	57
3. Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des sterischen Ablaufs	59
4. Kinetische Messungen	61
5. Mechanismus	70
a. Trimethylene des 90.90-Typs als Zwischen- stufen (Rasche Einfachrotation)	70
b. Schwierigkeiten mit dem sterischen Ablauf	74
c. Spielen syn-Aldimine eine Rolle?	75
d. Ringerweiterung als sigmatrope Verschiebung	79
e. Rasche Doppelrotation der Trimethylene	82
f. Durch α -Effekt stabilisierte Trimethylene als Zwischenstufen	87
g. 1,5-Kombination der Zwischenstufe zum Pyrrolin	91
h. Zusammenspiel mehrerer Mechanismen	94
C. N-Alkyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und ihre [3,3-D ₂]-Derivate	96

	Seite
1. Ringerweiterung zu Pyrrolinen	96
2. Sterischer Ablauf und Reaktionsmechanismus	102
D. Zur Diradikal-Hypothese der 1,3-Dipolaren Cyclo- addition	104
1. Das FIRESTONE-Konzept	104
2. Konkurrenz von Styrol und Methylacrylat um Benzonitril-(4-nitro-benzylid)	106
3. Existiert eine gemeinsame Zwischenstufe für Cycloaddition und Ringerweiterung?	109
E. N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)	111
1. Präparative Untersuchung	111
2. Kinetische Messungen	113
a. Aktivierungsparameter	114
b. Variation des N-Aryliden-Restes	116
3. Diskussion	118
VI. <u>Umlagerung des 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins</u>	
A. Präparative Untersuchung	121
B. Kinetische Messungen	126
1. Methode	126
2. Lösungsmittelabhängigkeit	127

EXPERIMENTELLER TEIL

VII. <u>Allgemeines</u>	
A. Physikalische Meßgeräte	130
B. Lösungsmittel	130
C. Dickschichtchromatographie	131
D. Darstellung einiger Ausgangsmaterialien	131

VIII. 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

A. Cycloaddition der Diaryl-diazomethane an	
Acrolein	135
B. WITTIG-Olefinierung der 2,2-Diaryl-cyclopropan-	
carbaldehyde	138
C. Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-	
vinyl)-cyclopropane	149

IX. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)

A. 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäuren	155
B. 2,2-Diaryl-cyclopropylamin-hydrochloride	156
C. Azomethine	158
D. Ringerweiterung der Azomethine	160

X. Zur Ringerweiterung der N-(4-Nitro-benzyliden)-
(1,2-diphenyl-cyclopropylamine)

162

XI. [3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis- und trans-
1,2-diphenyl-cyclopropylamine)

A. Darstellung	164
B. Ringerweiterung der Azomethine	167

XII. N-Alkyliden-(cis- und trans-1,2-diphenyl-
cyclopropylamine)

A. Azomethine	168
B. Ringerweiterung und sterischer Ablauf	170

XIII. Versuche zur FIRESTONE-Hypothese

A. Zum sterischen Ablauf der Addition des	
Benzonitril-(4-nitro-benzylids) an Styrol	174

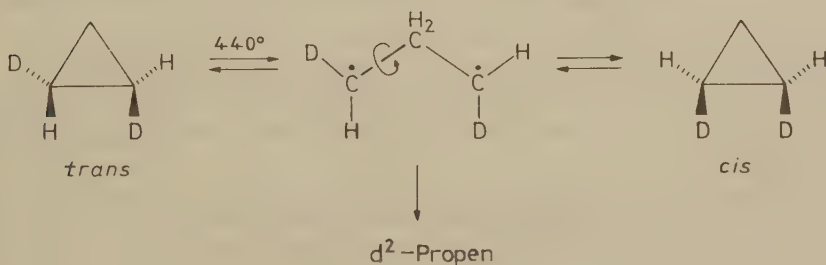
B. Konkurrenz von Styrol und Methyl-acrylat um das Nitril-ylid	175
C. Ringerweiterung der N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) in Methyl-acrylat	176
XIV. <u>N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)</u>	
A. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester	177
B. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure	177
C. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid	178
D. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin	178
E. Darstellung und Ringerweiterung der Azomethine	179
XV. <u>Zur thermischen Isomerisierung des 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins</u>	180
XVI. <u>Reaktionskinetische Untersuchungen</u>	
A. 2,2-Diaryl-1-(<u>trans</u> -2-aryl-vinyl)-cyclopropane	183
B. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)	188
C. [3,3-D ₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(<u>cis</u> - und <u>trans</u> -1,2-diphenyl-cyclopropylamine)	190
D. N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)	197
E. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin	201
<u>Zusammenfassung</u>	204
<u>Literaturverzeichnis</u>	207

I. Einführung

A. Das Trimethylen als Zwischenstufe

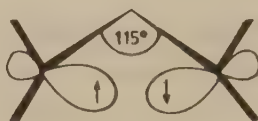
Ein viel untersuchtes Beispiel einer unimolekularen Isomerisierung bietet die Thermolyse von Cyclopropan zu Propen (Lit. 1). Untersuchungen an 1,2-disubstituierten Cyclopropanen zeigten, daß eine raschere, reversible cis-trans-Isomerisierung des Dreirings mit der Olefinbildung konkurriert (Lit. 2). Die Aktivierungsenergien (E_A) betragen 65.5 kcal/mol für die Propen-Bildung (Lit. 1) und 64.2 kcal/mol für die cis-trans-Isomerisierung (Lit. 2).

Zahlreiche Versuche wurden unternommen, den Mechanismus dieser Isomerisierungen zu klären (Lit. 3). Vorgeschlagen wurden für beide Reaktionen getrennte einstufige Wege (Lit. 4), doch war es auch naheliegend, mit dem Trimethylen eine gemeinsame Zwischenstufe zu formulieren.



Neben den experimentellen Chemikern beschäftigten sich in den letzten Jahren auch die Theoretiker mit der Natur des Trimethylens, insbesondere mit der Frage: Existiert noch eine Bindungsbeziehung zwischen den terminalen Zentren und welcher Art ist sie?

Nach BENSON (Lit. 5) besitzt das Trimethylen-Diradikal als Zwischenstufe eine Lebensdauer von 10^{-11} s bei folgender Geometrie:



Die 1,3-Wechselwirkungsenergie soll ca. 10 kcal/mol betragen, die sich als Rotationsbarriere bemerkbar macht; ca. 9 kcal/mol Aktivierungsenergie benötigt der Ringschluß zum Cyclopropan.

HOFFMANN (Lit. 6) berechnete nach dem Extended-Hückel-Verfahren die Energien dreier ausgezeichnete Trimethylen-Konformationen.



Bezeichnung	0.0	90.90	0.90	
Energie (Lit. 6)	44	52	52	kcal/mol
Bezeichnung	EE	FF	EF	
Energie (Lit. 7)	50.0	48.4	52.6	kcal/mol

über dem Cyclopropan-Niveau

Dabei ergibt sich ein Energieminimum für das 0.0-Trimethylen. Die Rotation um eine CC-Bindung erfordert 8 kcal/mol, da bei der Rotation einer enständigen Methylengruppe die 0.90-Konformation durchlaufen wird. Zwischen 0.0-, 0.90- und 90.90-Konformation gibt es keine Rotationsschwellen. Auffallenderweise besitzt das 90.90-Trimethylen eine ebenso hohe Energie wie 0.90, was gegen eine σ -

Wechselwirkung in der 90.90-Konformation spricht. Der Ringschluß zum Cyclopropan aus der antisymmetrischen O.O-Konformation unterliegt der Orbitalsymmetrie-Kontrolle; er erfolgt conrotatorisch und erfordert 1 kcal/mol.

Aus SALEMs (Lit. 7) ab-initio-Berechnungen geht hervor, daß die Potentialhyperfläche sehr flach ist. Im Gegensatz zu HOFFMANN besitzt das 90.90-Trimethylen, das hier als "face-to-face" (FF) bezeichnet wird, mit 48.4 kcal/mol die niedrigste Energie. Die Rotation einer endständigen Methylengruppe erfordert 4.2 kcal/mol. Die Recyclisierung verläuft ohne Aktivierungsschwelle. Die elektronische Struktur des Trimethylens faßt SALEM als kontinuierlichen, vom Substitutionstyp abhängigen Übergang zwischen Diradikal und Zwitterion auf. Die Beteiligung zwitterionischer Grenzstrukturen soll zu einer Pyramidalisierung der dreibindigen Zentren der FF-Konformation führen, wobei die Pyramidenspitze merkwürdigerweise nach außen weist. Dieses Trimethylen soll um ca. 6 kcal/mol günstiger sein als das an den Termini sp^2 -hybridisierte FF-Trimethylen (Lit. 7c). Möglicherweise kommt hier eine Eigenart des Rechenprogramms, das zur Pyramidalisierung neigt, zum Ausdruck (Lit. 7f).

Energetisch günstiger als die einfache Rotation sollte die gleichzeitige Rotation um die beiden CC-Bindungen des Trimethylens sein; wird doch hier, ausgehend von der FF-Konformation, die EE-Form durchlaufen, was nach SALEMs Rechnungen nur 1.6 kcal/mol erfordert. Während Einfachrotation mit nachfolgendem Ringschluß eine Epimerisierung an einem Cyclopropan-Kohlenstoff bedeutet (cis-trans-Isomerisierung), geht bei Doppelrotation und Ringschluß ein Cyclopropan in sein Spiegelbild über.

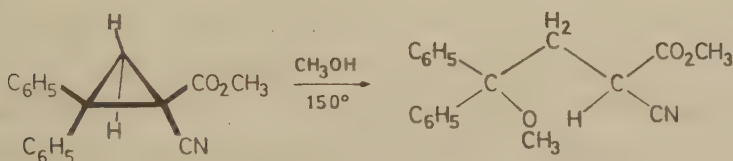
Die von HOFFMANN dafür postulierte Conrotation konnte lange Zeit experimentell nicht nachgewiesen werden. BERSON und BALQUIST (Lit. 8) untersuchten Racemisierung und cis-trans-Isomerisierung von optisch aktivem Tetramethyl-cyclopropan- d_6 , CRAWFORD und LYNCH (Lit. 9) die von optisch aktivem 1,2-Diphenyl-cyclopropan, BERGMAN und CARTER (Lit. 10) die von optisch aktivem 1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan. Die Kombination kinetischer und stereochemischer Daten deuteten auf vergleichbare Geschwindigkeiten von Einfachrotation und Doppelrotation. Allerdings verrieten jüngste Versuche von BERSON und PEDERSEN (Lit. 11) über Racemisierung und trans-cis-Isomerisierung von optisch aktivem trans-1,2-Dideuterio-cyclopropan das ausschließliche Beschreiten der Doppelrotation, wobei aber keine Aussage über Conrotation oder Disrotation möglich war.

Die Annahme, daß die Trimethylen-Konformationen als echte Zwischenstufen in Dellen des Energieprofils liegen, wurde durch HOFFMANNs und SALEMs Berechnungen erschüttert. Kurz vorher hatten schon HOFFMANNs Rechnungen über das Tetramethylen-Diradikal ein flaches Plateau auf der Hyperfläche ergeben (Lit. 12). In diesem "Twixtyl" genannten Bereich kann sich ein Diradikal relativ lange aufhalten, obwohl keine Mulde vorhanden ist. DEWAR et al. bedienten sich des Lumomeren-Konzepts zur Beschreibung dieser Hyperfläche (Lit. 13).

FREEMAN, PUCCI und BINSCH konstatierten Änderungen des Produktverhältnisses, als sie ein Trimethylen mit unterschiedlichem Energieinhalt auf die Hyperfläche aufbrachten (Lit. 14). CHMURNYS und CRAMS (Lit. 15) Untersuchungen an optisch aktiven Cyclopropanen galten den relativen Rotationsgeschwindigkeiten der beiden CC-Bindungen unsymmetrisch substituierter Trimethylene. DOERING und SACHDEV (Lit. 16) untersuchten Enantiomerisierung und Epimerisie-

nung von optisch aktivem 1-Cyan-2-isopropenyl-cyclopropan. Sie bevorzugten, im Einklang mit SALEM, eine Interpretation mit einem "continuous diradical"; Ringöffnung und Rotation werden dabei in einem Energieberg vereinigt.

Andererseits wurden auch Umsetzungen beobachtet, die man als Abfangreaktionen von Trimethylen-Zwischenstufen deuten kann. Ein zwitterionisches Trimethylen tritt nach CRAM (Lit. 17) bei der Thermolyse einiger Cyclopropane mit elektronen-ziehenden Substituenten auf. Man beobachtet neben der Racemisierung auch Solvolyse.



In jüngerer Zeit wurde von einer intramolekularen Abfangreaktion einer diradikalischen Trimethylen-Zwischenstufe mit einer günstig liegenden Doppelbindung berichtet (Lit. 18).

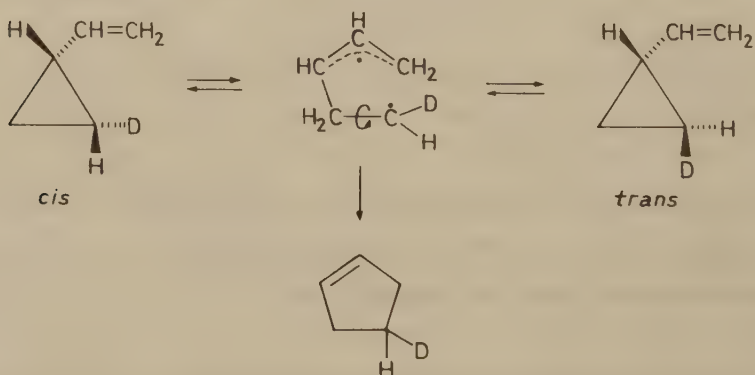
B. Thermische Reaktionen der Vinylcyclopropane

1. Stereoisomerisierung und Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen

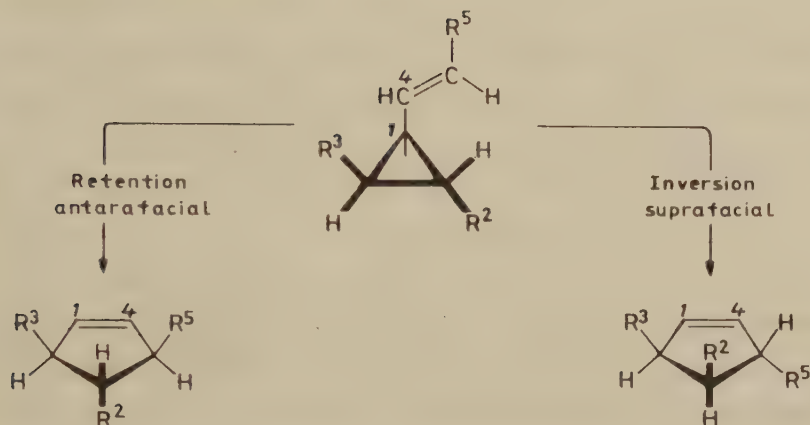
Vinylcyclopropane lagern bei 350 - 400° in der Gasphase in Cyclopentene um (Lit. 19). FLOWERS und FREY (Lit. 20) bestimmten die Aktivierungsenergie E_A zu 49.6 kcal/mol und erschlossen aus dem Vergleich mit der cis-trans-Isomerisierung des Cyclopropanes einen konzertierten Prozeß. Später bevorzugte FREY ein Trimethylen-Dira-

dikal als Zwischenstufe, dessen eine Radikalhälfte Allylmesomerie aufweist. Die um 14.6 kcal/mol gegenüber der Cyclopropan-Ringöffnung niedrigere Aktivierungsenergie wurde mit der frei werdenden Resonanzenergie des Allylradikals erklärt (Lit. 21).

Mit der Ringerweiterung der Vinylcyclopropane konkurriert aber auch eine cis-trans-Isomerisierung. WILLCOTT und CARGLE (Lit. 22) untersuchten die Thermolyse von trans-2-Deuterio-vinylcyclopropan und fanden, daß die cis-trans-Isomerisierung wenigstens fünfmal rascher als die Cyclopenten-Bildung abläuft. Die gemeinsame Trimethylen-Zwischenstufe wurde postuliert, nicht experimentell bewiesen.

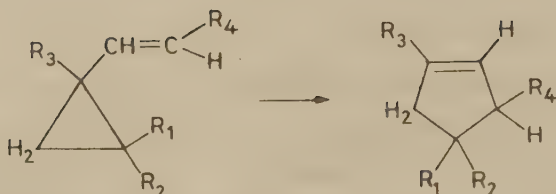


Für die Ringerweiterung besteht aber noch eine weitere mechanistische Möglichkeit. WOODWARD und HOFFMANN (Lit. 23) zeigten, daß es zwei orbitalsymmetrie-erlaubte, einstufige Prozesse mit definiertem sterischen Ablauf gibt: Sigmatrope 1,3-Wanderung des C-2 des Vinylcyclopropans nach C-5, die antarafacial mit Retention oder suprafacial mit Inversion an C-2 abläuft.



ROTH und SCHMIDT untersuchten die Umlagerungsprodukte der trans-2-Methyl-(cis- und trans-propenyl)-cyclopropane und schlossen auf einen nicht-konzertierten Ablauf (Lit. 24). Auch MAZZOCCHI und TAMBURIN fanden bei der Untersuchung der Umlagerung eines 1,2,3-trisubstituierten Vinylcyclopropans, daß ihre Ergebnisse nicht mit einer sigmatropen Reaktion allein zu erklären waren; offen blieb aber die Frage, ob der konzertierte neben einem mehrstufigen Prozeß abläuft (Lit. 25).

Im Münchner Arbeitskreis wurde die Umlagerung phenylsubstituierter Vinylcyclopropane untersucht. OHTA (Lit. 26) und MULZER (Lit. 27) erarbeiteten an rac. cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-styryl)-cyclopropan, an rac. und optisch aktivem 2,2-Diphenyl-1-(cis- und trans-styryl)-cyclopropan und an rac. und optisch aktivem 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan folgende Resultate.



a. Die Geschwindigkeit der Ringerweiterung zum Cyclopenten hängt stark von Zahl und Stellung der Phenylsubstituenten ab. Die 1-Styryl-cyclopropane der 2,2-Diphenyl-Reihe gehen bei 160°C die Umlagerung, die der 1,2-Diphenyl-Reihe bei 100°C und die der 1,2,2-Triphenyl-Reihe schon bei 50°C mit vergleichbaren Halbwertszeiten ein.

b. Die Racemisierung des 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan verläuft bei 100°C 93mal rascher als die Ringerweiterung. Die Geschwindigkeiten beider Reaktionen werden durch Substituenten am Styryl-Rest wenig beeinflusst; eine Hammett-Beziehung wird nicht erfüllt. Obwohl der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist, stehen $\log k$ für Racemisierung und Ringerweiterung in verschiedenen Lösungsmitteln in linearer Beziehung.

c. 2,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan isomerisiert zu 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan, das dann in einer Folge-reaktion zum Cyclopenten umlagert. Die cis-trans-Isomerisierung an der Doppelbindung ist bei 100°C 167mal langsamer als die Racemisierung der optisch aktiven Verbindung.

d. Die Geschwindigkeit der cis-trans-Isomerisierung am Ring des 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan ist nur noch 4mal

größer als die der Ringerweiterung. Der Befund, daß cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan ein und dasselbe trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten liefern, spricht ebenso gegen den von WOODWARD und HOFFMANN vorgeschlagenen Synchronmechanismus der Ringerweiterung wie gegen das Passieren eines "kontinuierlichen Diradikals" nach DOERING und SACHDEV.

e. cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(cis-styryl)-cyclopropan lagern in ein Gemisch aus cis- und trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten und einem Indan-Derivat um. Die Ringerweiterung wird von einer cis-trans-Isomerisierung am Dreiring begleitet; Isomerisierung an der Doppelbindung wird nicht beobachtet.

f. Racemisierung und Ringerweiterung des 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan verlaufen etwa gleich schnell.

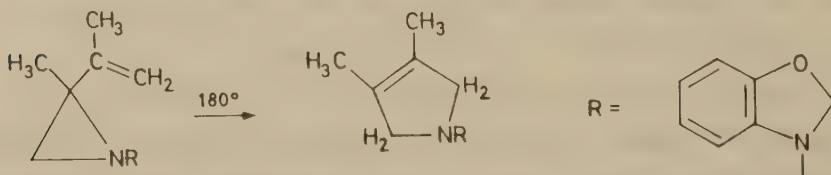
Sämtliche experimentellen Befunde lassen sich mit einem Ensemble von Trimethylen-90.90-Konformationen deuten, die für geometrische Isomerisierung und Ringerweiterung verantwortlich sind.

2. Stereoisomerisierung und Ringerweiterung von Heteroanalogen

Es gibt zahlreiche Beispiele für heteroanaloge Vinylcyclopropan-Umlagerungen. Im Fall des Formylcyclopropan verläuft die Reaktion überwiegend von rechts nach links. Bei 400°C geht 2,3-Dihydrofuran Ringkontraktion ein (Lit. 28).



Bei wesentlich niedrigerer Temperatur als im carbocyclischen System erfolgt die Ringerweiterung spezieller 2-Vinyl-aziridine (Lit. 29), die am Stickstoff einen durch α -Effekt radikal-stabilisierenden Substituenten tragen.



Im Münchner Arbeitskreis untersuchten SUSTMANN (Lit. 30), CAMELLA (Lit. 31, 33) und SCHMOLKE (Lit. 32, 33) Stereoisomerisierung und Ringerweiterung phenylsubstituierter N-Aryliden-cyclopropylamine. Als Modellsubstanzen dienten die N-Aryliden-Derivate des rac. 1-Phenyl- und 2-Phenyl-, des rac. und optisch aktiven 2,2-Diphenyl-, des cis- und trans-1,2-Diphenyl- und des rac. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins. Folgende Ergebnisse wurden erarbeitet.



a. Die Geschwindigkeit der Ringerweiterung hängt stark von Zahl und Stellung der Phenylsubstituenten ab. Die Azomethine des 1-Phenyl- und des 2-Phenyl-cyclopropylamins lagern bei 190°C in die 1-Pyrroline um, die der 2,2-Diphenyl-Reihe bei 150°C, die der 1,2-Diphenyl-Reihe bei 85°C und die der 1,2,2-Triphenyl-Reihe gar bei 50°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit.

b. Bei 100°C ist die Geschwindigkeit der Racemisierung der N-Benzyliden-2,2-diphenyl-cyclopropylamine 125mal schneller als die der Ringerweiterung. Substituenten am N-Benzyliden-Rest beeinflussen die RG-Konstanten um Faktoren bis 24 bzw. 10. Die RG-Konstanten zeigen keine Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität.

c. Die Ringerweiterung von N-Aryliden-cis- und trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin führt zu einem Gemisch von cis- und trans-4,5-disubstituierten 1-Pyrrolinen, wobei aus dem cis-1,2-Diphenyl-azomethin immer etwas mehr trans-Pyrrolin gebildet wird. Neben der Ringerweiterung läuft die cis-trans-Isomerisierung am Dreiring mit vergleichbarer Geschwindigkeit ab.

Die experimentellen Befunde wurden auch hier mit für Stereoisomerisierung und Ringerweiterung gemeinsamen Trimethylen-Zwischenstufen gedeutet.

Im Anschluß an diese Untersuchungen ergab sich folgende Problemstellung für die vorliegende Arbeit:

a. Wie beeinflussen Arylsubstituenten die Ringerweiterungsgeschwindigkeit von 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen? Ist es möglich, durch Substituentenvariation die elektronische Struktur des Trimethylens zu verändern, etwa vom Trimethylen-Diradikal zum -Zwitterion überzugehen?

b. Parallele Studien sollten mit den Aza-Abkömmlingen, den N-Aryliden-2,2-diaryl-cyclopropylaminen ausgeführt werden.

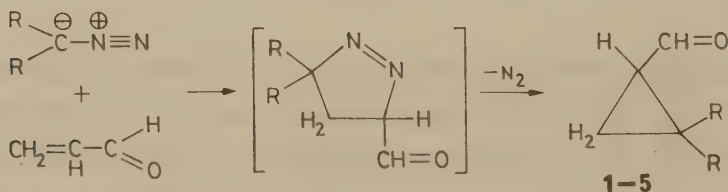
c. Mit welcher Geschwindigkeit gehen die N-Aryliden-1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine die Ringerweiterung ein?

d. Bietet eine diradikalische Triäthylen-Zwischenstufe eine befriedigende Erklärung für den beobachteten sterischen Ablauf bei der Ringerweiterung der N-Aryliden-1,2-diphenyl-cyclopropylamine? Läßt sich eine sigmatrope 1,3-Verschiebung für die Ringerweiterung ausschließen? Wie beeinflussen Temperatur und Lösungsmittel den sterischen Ablauf der Ringerweiterung? Wie verhalten sich die N-Alkyliden-Derivate anstelle der bisher untersuchten N-Aryliden-Verbindungen?

II. Darstellung der 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

A. 2,2-Diaryl-cyclopropan-aldehyde

Die Darstellung der 2,2-Diaryl-cyclopropan-aldehyde erfolgte durch 1,3-dipolare Cycloaddition (Lit. 34) geeigneter Diaryl-diazomethane an Acrolein (Tab. 1).



(R-Schlüssel in Tab. 1)

Die primär gebildeten 1-Pyrazoline spalteten bereits bei Raumtemperatur Stickstoff ab und gingen in die Aldehyde über. Lediglich bei der Darstellung der Aldehyde 4 und 5 wurde die Addition in

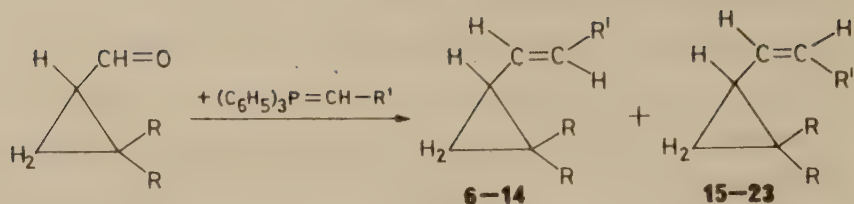
siedendem Benzol durchgeführt, da die Stickstoffabspaltung bei Raumtemperatur so langsam verlief, daß die Tautomerisierung zum 2-Pyrazolin konkurrieren konnte. Die Reinigung der Aldehyde erfolgte durch Destillation im Hochvakuum oder durch Dickschichtchromatographie.

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der 2,2-Diaryl-cyclopropanaldehyde 1-5

R	Formel-Nr.	Schmp. °C	% Ausbeute
C ₆ H ₄ -CH ₃ -4	<u>1</u>	Öl	95
C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	<u>2</u>	Öl	92
C ₆ H ₄ -Cl-4	<u>3</u>	99.5-102	94
C ₆ H ₄ -NO ₂ -3	<u>4</u>	106-108	74
C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	<u>5</u>	118-120	46

B. WITTIG-Olefinierungen

Die Aldehyde 1-5 wurden durch WITTIG-Reaktion (Lit. 35) mit Aryli-
den-phosphoranen in ein cis-trans-Gemisch der gewünschten Olefine
übergeführt. Die cis-trans-Verhältnisse finden sich in Tab. 2.



Tab. 2. cis-trans-Verhältnisse der 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

R	R'	Formel-Nr.	<u>cis-trans</u> -Verhältnis
C_6H_5	$C_6H_4-N(CH_3)_2-4$	<u>6</u> , <u>15</u>	1.5 : 1
$C_6H_4-CH_3-4$	C_6H_5	<u>7</u> , <u>16</u>	2.4 : 1
$C_6H_4-OCH_3-4$	C_6H_5	<u>8</u> , <u>17</u>	5.8 : 1
C_6H_4-Cl-4	C_6H_5	<u>9</u> , <u>18</u>	1.2 : 1
$C_6H_4-NO_2-3$	C_6H_5	<u>10</u> , <u>19</u>	1 : 1.4
$C_6H_4-NO_2-4$	C_6H_5	<u>11</u> , <u>20</u>	1 : 2.2
$C_6H_4-OCH_3-4$	$C_6H_4-NO_2-4$	<u>12</u> , <u>21</u>	1 : 1
$C_6H_4-NO_2-4$	$C_6H_4-OCH_3-4$	<u>13</u> , <u>22</u>	0 : 1
$C_6H_4-NO_2-4$	$C_6H_4-N(CH_3)_2-4$	<u>14</u> , <u>23</u>	0 : 1

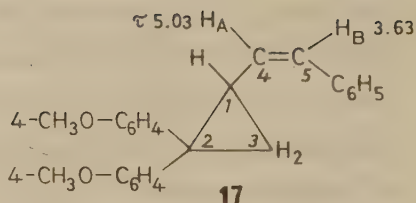
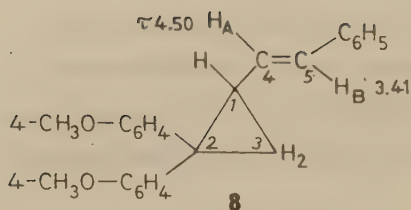
Die Methylenphosphorane wurden aus den Triphenyl-phosphoniumsalzen dargestellt, die durch Umsetzung von substituierten Benzylhalogeniden mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol zugänglich sind. Zur

Gewinnung von 4-Dimethylamino-benzyliden-triphenylphosphonium-jodid wurde Dimethyl-[4-dimethylamino-benzyl]-amin mit Methyl-jodid in das quartäre Ammoniumsalz überführt. Umsetzung mit Triphenylphosphin in siedendem Äthanol führte in 93-proz. Ausbeute zum Phosphoniumjodid.

Die Überführung der Phosphoniumsalze in die Methylenphosphorane erfolgte mit Phenyllithium in Äther oder Benzol oder mit Natrium-äthylat in Äthanol. Die Methylenphosphorane reagierten bei Raumtemperatur in situ mit den Aldehyden. Die Trennung der cis-trans-Gemische der 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane erfolgte durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Tab. 3).

Die Zuordnung der Konfiguration an der Doppelbindung war von OHTA (Lit. 26) und MULZER (Lit. 27) aufgrund chemischer und spektraler Daten für den unsubstituierten Grundkörper, das 2,2-Diphenyl-1-styryl-cyclopropan, getroffen worden. Auf diese Kriterien gründete sich auch meine Konfigurationszuordnung. Die cis-Styryl-Verbindungen 15-23 besitzen übrigens den größeren R_F -Wert auf Kieselgel.

In den NMR-Spektren (Abb. 1 und 2, Tab. 3) von 8 und 17 - diese seien als Beispiel herausgegriffen - besitzt die trans-Styryl-Verbindung mit 16.0 Hz eine größere Kopplungskonstante der olefinischen Protonen als die cis-Styryl-Verbindung mit 11.5 Hz. Da Vinylcyclopropane in der s-trans-Konformation vorliegen, wenn die α -Position der Doppelbindung unsubstituiert ist (Lit. 36), unterliegt H_A dem Anisotropieeffekt des zur Styryl-Gruppe cis-ständigen 2-Aryl-Restes und ist folglich nach höherem Feld verschoben, als man mit den in Lit. 37 aufgeführten Inkrementen berechnet.



Die Stellung des vic. 5-Phenyl-Restes beeinflusst die chemische Verschiebung von H_A in **8** und **17**. Nach Lit. 37 steigert trans-vic. Phenyl den τ -Wert eines Vinyl-H um 0.10, während cis-vic. um 0.37 vermindert. Einem berechneten Unterschied von 0.47 ppm steht für H_A in **8** und **17** ein solcher von 0.53 gegenüber. Im Einfluß auf H_B überwiegt der stark entschirmende Einfluß des 5-Phenyl-Restes.

Die UV-Spektren zeigen die gleichen Eigenschaften wie cis- und trans-Form des im aromatischen Kern unsubstituierten Grundkörpers. In **8** absorbiert der Styryl-Chromophor bei 270 nm mit $\epsilon = 32\ 300$. In **17** ist das Maximum hypsochrom verschoben (237.5 nm) und besitzt mit $\epsilon = 28\ 300$ einen geringeren Extinktionskoeffizienten, was charakteristisch für den Übergang vom trans- zum cis-disubstituierten Olefin ist (Lit. 38).

Die Kristallisationstendenz der Vinylcyclopropane ist gering. Einige kristallisierten erst nach Wochen, andere blieben ölig. **14** konnte nur als Rohprodukt isoliert werden; Reinigung durch Schichtchromatographie schlug bei **14** fehl, da an Kieselgel Veränderung eintrat.

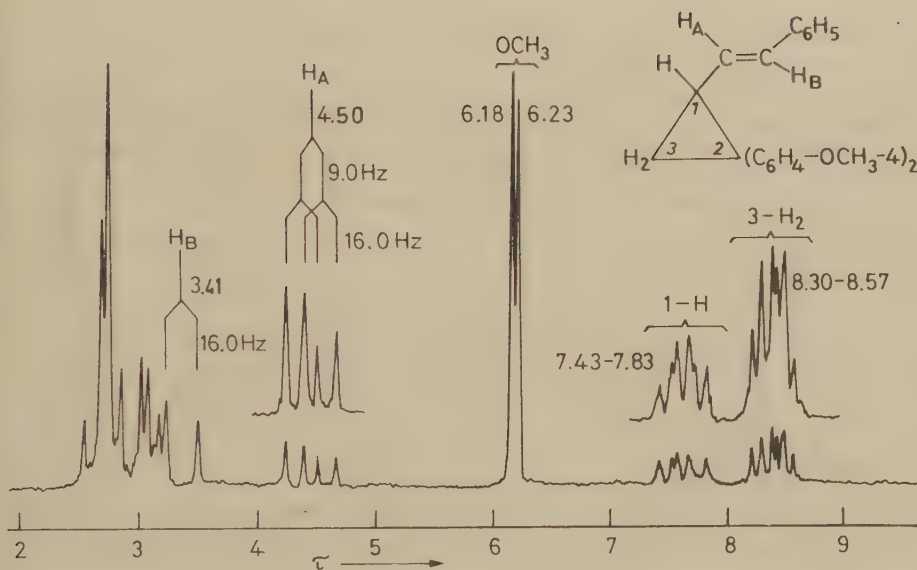


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(trans-styryl)-cyclopropan (**8**) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

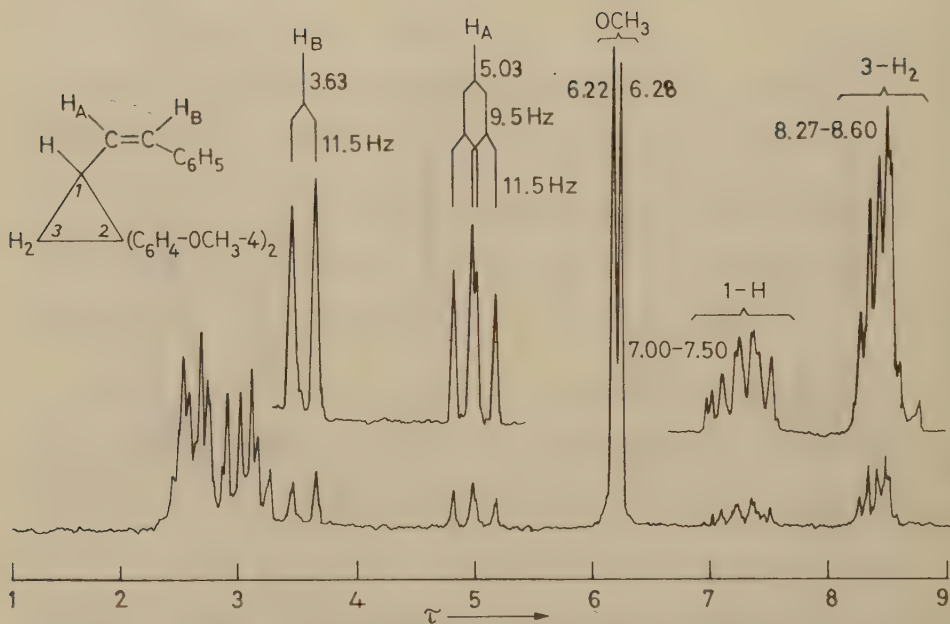


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(cis-styryl)-cyclopropan (17) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Tab. 3. Schmelzpunkte und NMR-Daten (60 MHz, CDCl_3) der Vinylprotonen der 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

6-21

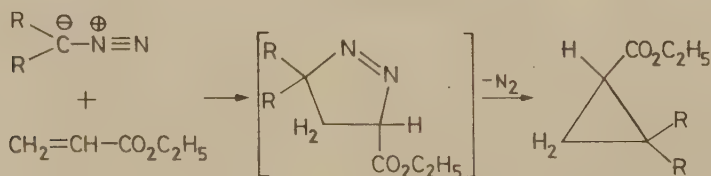
Nr.	Konfiguration	R	R'	Schmp. °C	$\tau\text{-H}_A$	$\tau\text{-H}_B$	J_{AB} (Hz)
<u>6</u>	trans	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2\text{-4}$	114-115	4.77	3.52	15.5
<u>15</u>	cis	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2\text{-4}$	Öl	5.23	3.70	11.5
<u>7</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	Öl	4.53	3.45	15.5
<u>16</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	Öl	5.07	3.64	11.5
<u>8</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	111-112	4.50	3.41	16.0
<u>17</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	92-94	5.03	3.63	11.5
<u>9</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	Öl	4.67	3.52	15.5
<u>18</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	Öl	5.22	3.64	11.3
<u>10</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-3}$	C_6H_5	Öl	4.60	3.36	16.0
<u>19</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-3}$	C_6H_5	124-126	5.15	3.52	11.3
<u>11</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	C_6H_5	148-149	4.60	3.36	15.5
<u>20</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	C_6H_5	Öl	5.15	3.50	11.6
<u>12</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	100-102	4.30	a	16.0
<u>21</u>	cis	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	103-105	4.82	3.63	11.5
<u>13</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	113-115	4.67	3.35	16.0
<u>14</u>	trans	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2\text{-4}$	Öl	4.78	3.44	15.2

a Signal liegt unter den Aromatenbanden

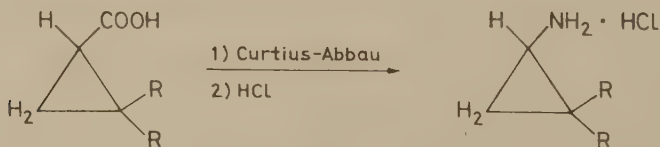
III. Darstellung der N-Aryliden-cyclopropylamine

A. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)

1,3-Dipolare Cycloaddition von Di-aryl-diazomethanen an Acrylsäure-äthylester führte bei Raumtemperatur über die 1-Pyrazoline unter Stickstoffabspaltung glatt zu den 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäure-äthylestern. Nach alkalischer Hydrolyse erhielt man die 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäuren 24-26 (Lit. 31).

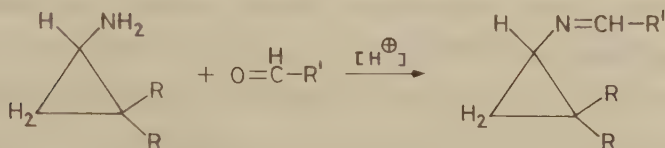


Mit einem modifizierten CURTIUS-Abbau (Lit. 39) gelangte man von den Carbonsäuren zu den öligen Isocyanaten, deren saure Hydrolyse die Cyclopropylamin-hydrochloride 27-29 lieferte (Lit. 31). Es erwies sich als zweckmäßig, die Hydrolyse nicht, wie in Lit. 30-32 beschrieben, in siedendem Dioxan, sondern in siedendem THF durchzuführen.



R		
24	C ₆ H ₄ -CH ₃ -4	27
25	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	28
26	C ₆ H ₄ -Cl-4	29

In Form der Hydrochloride wurden die öligen Amine gelagert und je nach Bedarf mit Natronlauge freigesetzt. Kondensation mit Aldehyden in Benzol bei Raumtemperatur lieferte die Azomethine 30-33 (Lit. 31, 32).



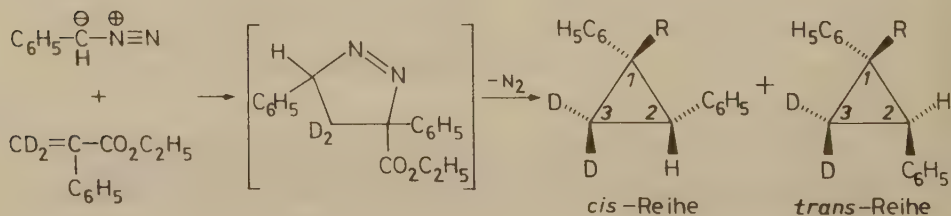
	R	R'
30	C ₆ H ₄ -CH ₃ -4	C ₆ H ₅
31	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	C ₆ H ₅
32	C ₆ H ₄ -Cl-4	C ₆ H ₅
33	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4

B. Darstellung der [3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine)

Aus weiter unten erörterten Gründen erschien es wünschenswert, über ein Modell der 1,2-Diphenylcyclopropylamin-Reihe zu verfügen, dessen NMR-Spektren zwecks überlegener quantitativer Analyse durch Deuterierung der 3-Position radikal vereinfacht ist. Die Darstellung von [β,β-D₂]α-Phenylacrylsäure-äthylester folgte dem in Lit. 40, 41 für die nicht-deuterierte Verbindung angegebenen Weg. Esterkondensation von Phenylessigsäure-äthylester mit Oxalsäure-diäthylester führte zum Natrium-Salz des 3-Carbäthoxy-3-phenylbrenztraubensäure-äthylesters, das, anders als beschrieben, isoliert und von überschüssigem Phenylessigsäureäthylester befreit wurde. Aus dem Salz wurde mit Säure der 3-Carbäthoxy-3-phenylbrenztraubensäure-äthylester freigesetzt, der nach Reaktion mit

[D₂]-Formalin-Lösung in D₂O in Gegenwart von K₂CO₃ in [β,β-D₂] α-Phenylacrylsäure-äthylester übergang.

Umsetzung von Phenyl-diazomethan mit [β,β-D₂] α-Phenylacrylsäure-äthylester führte bei Raumtemperatur über das 1-Pyrazolin unter Stickstoffabspaltung zum Gemisch der cis-trans-isomeren Cyclopropancarbonester 34 und 38. cis- und trans-Form entstanden im Verhältnis 33:67. Um die konfigurative Zusammengehörigkeit zu unterstreichen, werden die Verbindungen 34-37 als cis-Reihe, 38-41 als trans-Reihe, auf die relative Lage der Phenyle bezogen, bezeichnet.



	R	
34	CO ₂ C ₂ H ₅	38
35	COOH	39
36	NH_3^+Cl^-	40
37	N=CH-C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	41

Die Konfigurationszuordnung kann von den nicht-deuterierten Estern (Lit. 30, 32) übertragen werden. In der trans-Verbindung 38 steht die Esteräthyl-Gruppe unter dem Einfluß der cis-vic. Phenylgruppe, was im NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung der Methylen- und Methylsignale gegenüber der cis-Verbindung 34 zur Folge hat.

Stufenweise Hydrolyse führt zu einer Trennung der cis-trans-iso-

meren Carbonsäuren 35 und 39. Dabei wird wie erwartet (Lit. 42) der sterisch weniger behinderte cis-Ester 34 rascher verseift.

CURTIUS-Abbau und anschließende saure Hydrolyse lieferte die Amin-hydrochloride 36 und 40. Die daraus freigesetzten Amine wurden mit 4-Nitro-benzaldehyd umgesetzt. 37 und 41 erhielt man in 65- bzw. 67-proz. Ausbeute, bezogen auf die Amin-hydrochloride 36 und 40.

Die NMR-Spektren (Abb. 3) sind erwartungsgemäß viel einfacher als die Spektren der von SUSTMANN dargestellten nicht-deuterierten Verbindungen (Lit. 30). In 37 ist das Singulett des 2-H bei τ 6.88 aufgrund der sehr kleinen H,D-Kopplung verbreitert. Bei der trans-Verbindung 41 erscheint es bei τ 7.12, also bei um 0.24 ppm höherem Feld.

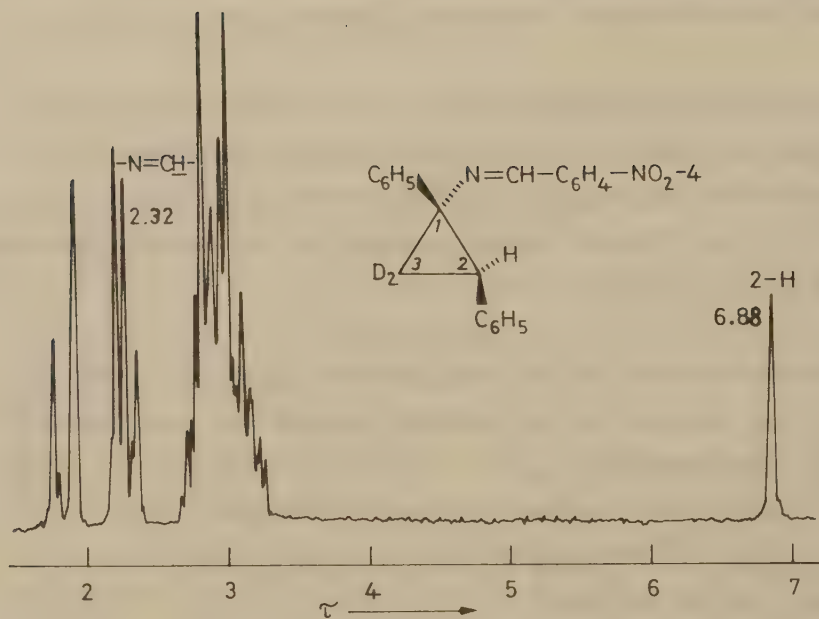
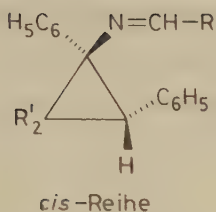


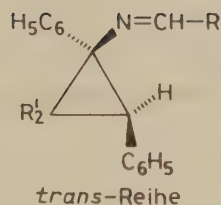
Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von $[3,3\text{-D}_2]\text{N}-(4\text{-Nitro-benzyliden})-(\text{cis-}1,2\text{-diphenyl-cyclopropylamin})$ (37) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

C. N-Alkyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und $[3,3\text{-D}_2]$ -Derivate

Zur Synthese wurden cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin (Lit. 30) bzw. die vorstehenden $[3,3\text{-D}_2]$ -Derivate mit Isobutyraldehyd und Pivalinaldehyd umgesetzt (Tab. 4). Die Verbindungen 42 und 46 wurden schon von PANKE (Lit. 43) dargestellt.



	R	R'	
42	CH(CH ₃) ₂	H	46
43	C(CH ₃) ₃	H	47
44	CH(CH ₃) ₂	D	48
45	C(CH ₃) ₃	D	49



Tab. 4. N-Alkyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und [3,3-D₂]-Derivate

Formel-Nr.	Konfiguration	R	R'	Schmp. °C	% Ausbeute
<u>42</u>	cis	CH(CH ₃) ₂	H	76-77.5	81
<u>46</u>	trans	CH(CH ₃) ₂	H	Öl	88
<u>43</u>	cis	C(CH ₃) ₃	H	118-120	75
<u>47</u>	trans	C(CH ₃) ₃	H	48-49	81
<u>44</u>	cis	CH(CH ₃) ₂	D	71-72	79
<u>48</u>	trans	CH(CH ₃) ₂	D	Öl	92
<u>45</u>	cis	C(CH ₃) ₃	D	120-122	67
<u>49</u>	trans	C(CH ₃) ₃	D	Öl	87

Die Azomethine 42-49 sind weniger stabil als die N-Aryliden-Verbindungen. Selbst unter Stickstoff und bei -30°C tritt langsam unter Dunkelfärbung Zersetzung ein.

Die Abb. 4 und 5 geben Ausschnitte aus den NMR-Spektren von 43, 45, 47 und 49 wieder. Im Spektrum der trans-Verbindung 47 erkennt man die 12 Linien des ABX-Spektrums der Cyclopropan-H, das durch Teilspektrenanalyse aufgeschlüsselt wurde. Aufgrund der größeren

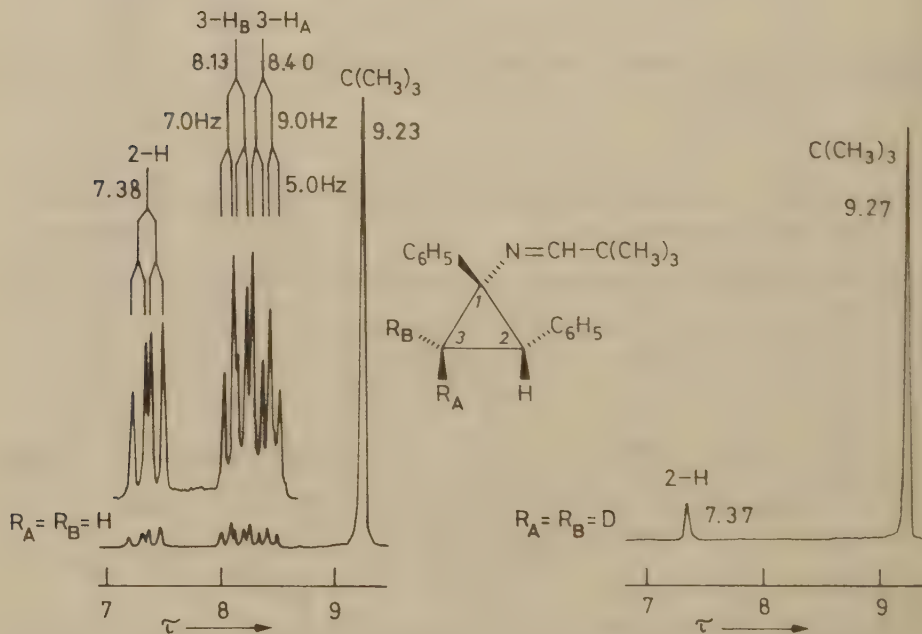


Abb. 4. Ausschnitte aus den 1H -NMR-Spektren von N-Neopentyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (47) und $[3,3-D_2]$ N-Neopentyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (49) in CCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

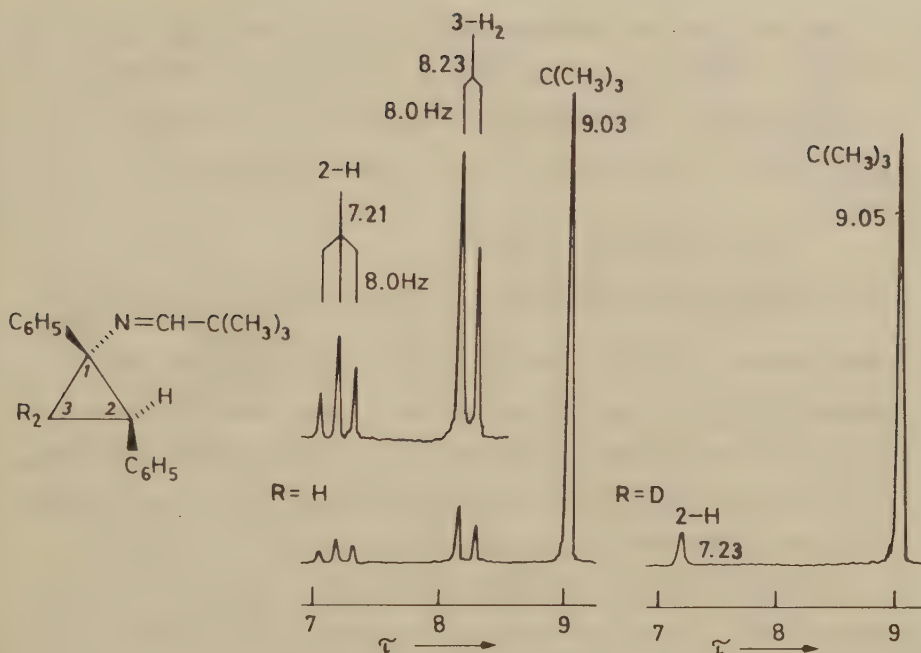


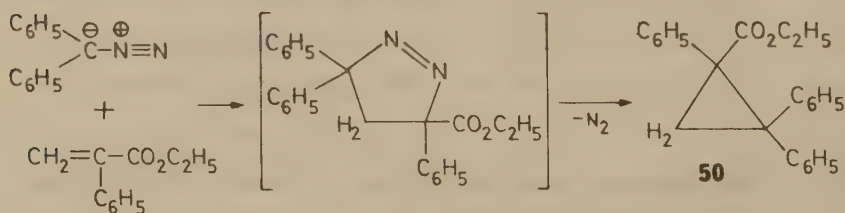
Abb. 5. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von N-Neopentyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (43) und [3,3- D_2]N-Neopentyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (45) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

cis-vic. Kopplungskonstante wird im AB-Teil das Signal bei höherem Feld dem H_A zugeordnet. Da H_A und H_B unter dem Einfluß je einer cis-vic. Phenylgruppe stehen, muß der entschirmende Einfluß der cis-vic. Azomethin-Gruppe für die Tieffeldverschiebung von H_B verantwortlich sein. Beim Vergleich der NMR-Spektren von 43 und 47 fällt weiterhin auf, daß bei 43 die chemischen Verschiebungen von H_A und H_B sowie cis-vic. und trans-vic. Kopplung gleich groß sind.

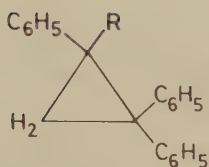
Wie erwartet sind die Spektren der $[3,3\text{-D}_2]$ -Derivate 45 und 49 wesentlich einfacher. Die Signale der 2-H erscheinen aufgrund der H,D-Kopplung als verbreiterte Singulett. In der trans-Verbindung 49 ist das 2-H um 0.14 ppm gegenüber 45 zu höherem Feld verschoben.

D. Darstellung der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)

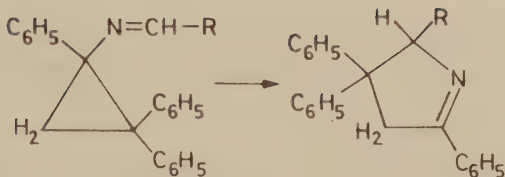
Schon CAMELLA (Lit. 31) beschrieb die Addition von Diphenyldiazomethan an α -Phenylacrylsäure-äthylester; dabei entstand aus dem 1-Pyrazolin bei Raumtemperatur unter Stickstoffabspaltung der Cyclopropancarbonester 50, der anschließend zur Säure 51 verseift wurde. Beim CURTIUS-Abbau zum Cyclopropylamin traten unter den von CAMELLA gewählten Bedingungen Nebenreaktionen auf (Lit. 31). Diese ließen sich vermeiden, wenn die Thermolyse des Azids zum Isocyanat bei 60-70°C durchgeführt wurde. Saure Hydrolyse des Isocyanats in siedendem THF lieferte das Hydrochlorid 52.



Zur Synthese von N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylaminen) wurde das Amin 53 mit aromatischen Aldehyden umgesetzt.



	R
51	CO ₂ H
52	⁺ NH ₃]Cl ⁻
53	NH ₂



	R	
54	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	56
55	9-Anthryl	57

CARAMELLA hatte beobachtet, daß bei der Reaktion von 53 mit 4-Nitrobenzaldehyd bei Raumtemperatur nach 12 Std. nicht das Azomethin 54, sondern bereits sein Umlagerungsprodukt, das isomere 1-Pyrrolin 56 entstanden war. Ich führte die Reaktion bei 0 bis -10°C durch und isolierte nach 3 Std. das ölige 54, das bei Raumtemperatur über Nacht vollständig zu 56 isomerisierte.

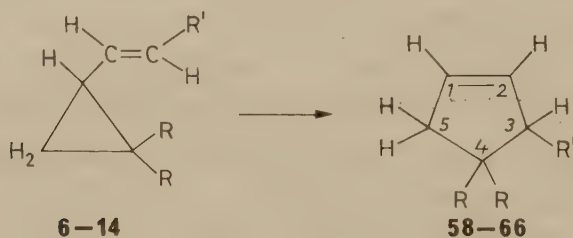
Bei der langsameren Umsetzung von 53 mit 9-Anthracen-carbaldehyd wurde nach 12 Std. bei Raumtemperatur ebenfalls nicht das Azomethin 55, sondern nur sein Umlagerungsprodukt 57 isoliert. Beim Versuch, 55 bei 0°C darzustellen, wurden nach 3 Std. die Ausgangskomponenten zurückisoliert. Möglicherweise sind sterische Gründe für die erschwerte Kondensation verantwortlich.

IV. Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

A. Präparative Untersuchung

Erhitzt man 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan unter Stickstoff auf 200°C, so lagert es sich praktisch quantitativ in 3,4,4-

Triphenyl-cyclopenten um (Lit. 26, 27, 44). Die thermische Umlagerung der Vinylcyclopropane 6-14 zu den 3-Aryl-4,4-diaryl-cyclopenten 58-66 verlief ebenso glatt wie beim Grundkörper. Sie wurde bei 180-190°C ohne Lösungsmittel durchgeführt; lediglich 11 und 14 wurden in Dekalin zu 63 und 66 isomerisiert. Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten keine Fremdbanden. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Hochvakuum oder präparative Schichtchromatographie. In Tab. 5 sind die physikalischen Daten der Cyclopentene 58-66 zusammengefaßt.



(R-Schlüssel in Tab. 5)

Tab. 5. Schmelzpunkte und NMR-Daten (CDCl_3 , 60 MHz) der
3,4,4-Triaryl-cyclopentene

Formel Nr.	R	R'	Schmp. °C	τ (5-H)	J_{AB} (Hz)	τ (3-H)	τ (1-, 2-H)
<u>58</u>	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-4}$	85.5-87.5	7.27/6.45	15	5.33	4.10
<u>59</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	Ö1	7.28/6.47	15	5.32	4.05
<u>60</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	Ö1	7.20/6.47	15	5.32	4.00
<u>61</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	Ö1	7.32/6.49	15	5.33	4.02
<u>62</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-3}$	C_6H_5	Ö1	7.16/6.27	15	5.17	3.90
<u>63</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	C_6H_5	158-159	7.22/6.32	16	5.22	3.95
<u>64</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	Ö1	7.27/6.47	17	5.23	4.03
<u>65</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	Ö1	7.23/6.32	15	5.22	4.00
<u>66</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-4}$	160-161	7.24/6.37	15	5.30	4.00

Die NMR-Spektren von 58-66 stehen mit den angenommenen Strukturen in Einklang. Im Spektrum von 60 (Abb. 6) erscheinen bei τ 7.20 bzw. 6.47 die beiden geminalen Protonen an C-5 als AB-System mit $J_{AB} = 15$ Hz. Durch Allyl- oder Homoallylkopplung sind die Signale verbreitert. Ihre unterschiedliche chemische Verschiebung ist wohl auf den Anisotropieeffekt des 3-Phenyls zurückzuführen. Das Signal bei τ 5.32 wird dem 3-H zugeordnet und ist mit der Benzyl-Allyl-Stellung vereinbar. Die chemische Verschiebung der beiden olefinischen Protonen 1-H und 2-H ist zufällig gleich.

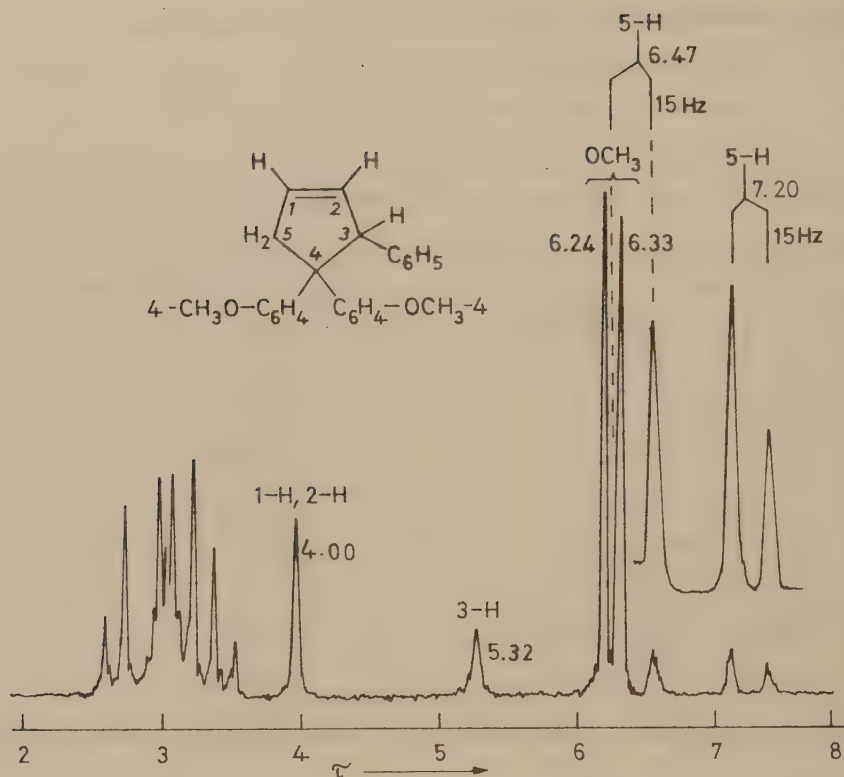


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum von 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-3-phenylcyclopenten (60) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

In Tab. 6 sind Lage und Intensität der längstwelligsten Absorptionsmaxima von Vinylcyclopropanen und Cyclopenten dargestellt. Wie erwartet, nimmt der Extinktionskoeffizient wegen des Konjugationsverlustes von Aryl-Rest und Doppelbindung ab. Nicht die gleiche Regelmäßigkeit zeigen die λ_{max} -Werte. In einigen Fällen sind die

Absorptionsmaxima der Cyclopentene bathochrom, in anderen hypsochrom verschoben.

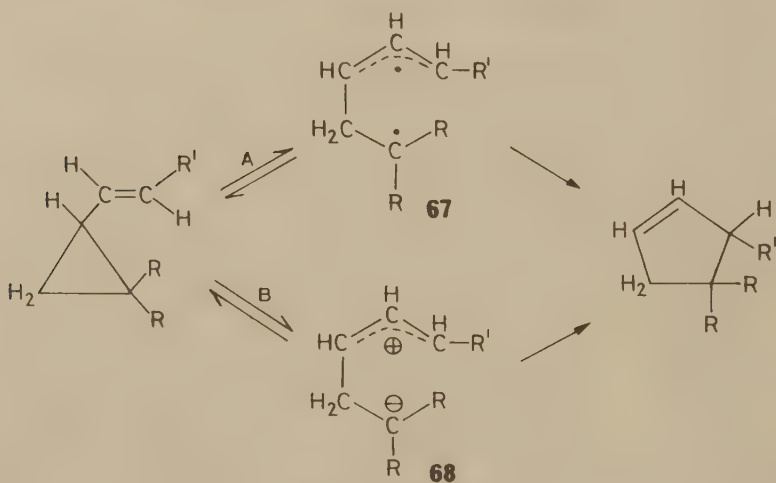
Tab. 6. Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionsmaxima der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane und der 3,4,4-Triaryl-cyclopentene in Dekalin

R	R'	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
C_6H_5	$C_6H_4-N(CH_3)_2-4$	<u>6</u>	303	26 700	<u>58</u>	262.5	15 700
$C_6H_4-CH_3-4$	C_6H_5	<u>7</u>	268	29 100	<u>59</u>	260	5 100
$C_6H_4-OCH_3-4$	C_6H_5	<u>8</u>	270	32 300	<u>60</u>	279	4 530
						287	4 120
C_6H_4-Cl-4	C_6H_5	<u>9</u>	268	24 500	<u>61</u>	262	2 340
						269	2 260
						278	1 740
$C_6H_4-NO_2-3$	C_6H_5	<u>10</u>	261	32 700	<u>62</u>	264	16 800
$C_6H_4-NO_2-4$	C_6H_5	<u>11</u>	265	34 900	<u>63</u>	271.5	8 280
$C_6H_4-OCH_3-4$	$C_6H_4-NO_2-4$	<u>12</u>	336.5	20 000	<u>64</u>	279	14 200
$C_6H_4-NO_2-4$	$C_6H_4-OCH_3-4$	<u>13</u>	273	38 000	<u>65</u>	274	7 750
$C_6H_4-NO_2-4$	$C_6H_4-N(CH_3)_2-4$	<u>14</u>	273	-----	<u>66</u>	265.5	36 800 ^a
^a in Cyclohexan							

B. Kinetische Messungen

MULZERS Ergebnisse zur Racemisierung und Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen sind mit einem Ensemble von gemeinsamen Zwischenstu-

fen, die diradikalischen Charakter besitzen (Lit. 27), wohl vereinbar. Kann eine Änderung des elektronischen Charakters dieser Trimethylen-Zwischenstufen durch geeignete Kombination elektronenziehender und -liefernder Substituenten im 2-Aryl-vinyl- und 2,2-Diaryl-Rest erzwungen werden?



Die Wege A und B unterscheiden sich in der Polarität der Zwischenstufen 67 und 68. Die Entscheidung, welcher der beiden Wege beschritten wird, sollte aufgrund der Abhängigkeit der RG-Konstante der Ringerweiterung von der Substitution an den Radikal- bzw. Ladungszentren möglich sein. Das auf Weg B gebildete 68 sollte von Substituenten, die negative bzw. positive Ladungen stabilisieren können, wesentlich stärker profitieren als 67.

Sind Diradikal 67 und Zwitterion 68 überhaupt verschiedene Spezies? Von seiten der Theorie ist für Trimethylene mit einem kontinuierlichen Band von Möglichkeiten zu rechnen, die zwischen Diradikal

und Zwitterion liegen. Die Substituenten legen fest, wo eine bestimmte Trimethylen-Zwischenstufe auf dieser Skala anzusiedeln ist. Im MO-Formalismus definiert das Verhältnis der Atomorbital-Koeffizienten an den Termini diesen Ort. Im Rahmen des VB-Verfahrens darf man 67 und 68 als mesomere Grenzformeln betrachten.

Noch eine Vorbemerkung sei vorausgeschickt. Es gibt keine Möglichkeit, die Ringöffnungs-Konstante von Cyclopropanen zu messen. Sie wird nur in der Kombination mit einem zweiten Prozeß, z.B. der Rotation (cis, trans-Isomerisierung oder Racemisierung) oder der 1,5-Cyclisierung (Ringerweiterung von Vinylcyclopropanen) meßbar.

1. UV-spektrophotometrische Methode

Wie Abb. 7 zeigt, sollte sich die UV-Extinktion beim Übergang von 8 zu 60 um einen Faktor 7 verringern, wenn man die Reaktion in Dekalin bei 270 nm verfolgt und sich die Ringerweiterung quantitativ vollzieht. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie wurde die Ringerweiterung kinetisch verfolgt. Die kinetischen Daten wurden nach dem für Extinktionen als Maß der Konzentrationen umgeformten Gesetz der ersten Ordnung ausgewertet.

$$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty} = \frac{k \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (1)}$$

Dabei bedeuten E_0 und E_∞ die Extinktionen zu Beginn bzw. nach Beendigung der Ringerweiterung.

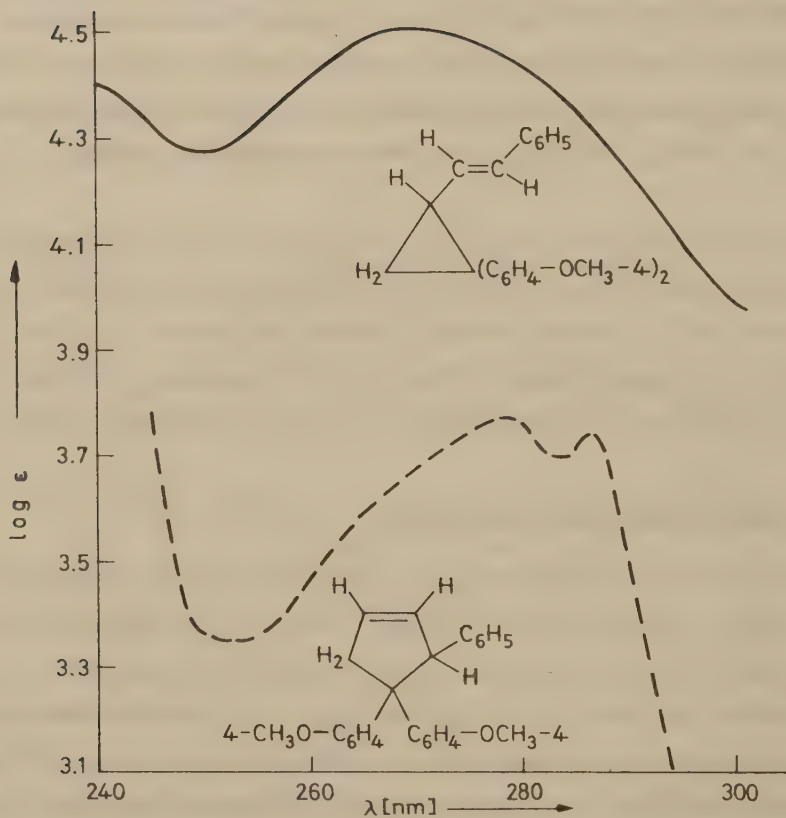


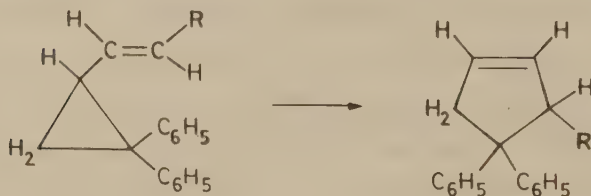
Abb. 7. UV-Absorption von 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(trans-styryl)-cyclopropan (8) und 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (60) in Dekalin

Der experimentelle Endwert E_{∞} sollte der für 60 berechneten Extinktion entsprechen, wenn die Ringerweiterung spektroskopisch rein verläuft. Die experimentellen E_{∞} -Werte waren jedoch ca. 1.5mal größer als die berechneten. Es entstanden also bei der Reaktion lichtabsorbierende Verunreinigungen. Die für die erhöhte Endextinktion verantwortlichen Produkte lagen unterhalb der NMR-Nachweisgrenze. Wenn die Verunreinigungen aus Parallelreaktionen gleicher Ordnung hervorgehen, bedarf es keiner Korrektur der E_{∞} -Werte. Parallelreaktionen erster Ordnung laufen in jedem Zweig mit der Summe der RG-Konstanten ab; eine mengenmäßig unbedeutende Nebenreaktion schlägt dabei nicht zu Buche, auch wenn sie UV-spektroskopisch nachweisbar ist.

2. Variation des 2-Aryl-vinyl- und des 2,2-Diaryl-Restes

MULZERS Messungen wurden um die 4-Dimethylamino-styryl-Verbindung 6 ergänzt. Die Ringerweiterung von 6 wurde in Dekalin bei 160°C verfolgt. Der experimentelle Endwert war ca. doppelt so groß wie der für das reine Cyclopenten-Derivat berechnete.

Tab. 7. RG-Konstanten der thermischen Ringerweiterung der 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane in Dekalin bei $160^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$



Formel-Nr.	R	$k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{rel}
<u>69</u>	C_6H_5	0.932 (Lit. 27)	$\equiv 1.00$
<u>70</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	1.12 (Lit. 27)	1.2
<u>6</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)}_2\text{-4}$	2.32	2.5

MULZER fand die RG-Konstanten der Ringerweiterung von insgesamt acht 2,2-Diphenyl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropanen nur gering abhängig von der Natur des Substituenten R. Den größten Effekt bewirkte die 4-Nitro-phenyl-Gruppe, die um den Faktor 4.8 beschleunigte. Eine Korrelation mit den BROWNSchen σ^+ -Werten war nicht feststellbar (Lit. 27).

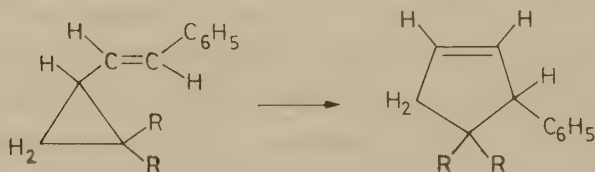
Die 4-Dimethylamino-phenyl-Gruppe erhöht die Umlagerungsgeschwindigkeit von 69 2.5fach (Tab. 7). Die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe 68 sollte von dem die positive Ladung gut stabilisierenden 4-Dimethylamino-phenyl-Rest stärker profitieren

als die Bildung des Diradikals 67. Immerhin ist bemerkenswert, daß sowohl elektronen-anziehende als auch -liefernde Styryl-Substituenten beschleunigen.

Es bedarf kaum des Hinweises, daß sich die gemessenen Bruttokonstanten nicht auf eine Elementarreaktion beziehen. Die Ringöffnungskonstante wird hier mit einem komplexen Partitionskoeffizienten multipliziert, in den Konstanten der 1,3- und 1,5-Cyclisierung und der Rotation eingehen. Die Interpretation von Struktur und Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der Erwartung, daß sich Ringöffnungskonstante und Partitionsfunktion der Hochenergie-Zwischenstufe bei Variation des Substituenten in systematischer Weise ändern.

Die Umlagerung von 7-11 wurde UV-spektroskopisch bei 178.5°C in Dekalin gemessen. Auch hier wichen die experimentellen E_{∞} -Werte von den für die reinen Cyclopentene berechneten um Faktoren zwischen 1.2 und 2.7 nach oben ab. Tab. 8 vergleicht die RG-Konstanten mit der von MULZER für den unsubstituierten Grundkörper 69 bestimmten.

Tab. 8. RG-Konstanten der Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-styryl)-cyclopropane in Dekalin bei $178.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$



Formel-Nr.	R	$k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{rel}
<u>69</u>	C_6H_5	4.32 (Lit. 27)	≈ 1.00
<u>7</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	5.26	1.22
<u>8</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	6.62	1.54
<u>9</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	5.54	1.26
<u>10</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-3}$	23.2	5.39
<u>11</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	37.0	8.58

Wiederum sind die Substituenteneinflüsse recht unbedeutend und fügen sich nicht den HAMMETTschen σ - oder den BROWNSchen σ^+ -Werten. Der Austausch der beiden 2-Phenyle gegen 4-Nitro-phenyl-Gruppen bewirkt nur eine 8.6fache Beschleunigung der Umlagerung. Der geringe Substituenteneinfluss spricht gegen eine zwitterionische Zwischenstufe bzw. einen nennenswerten Beitrag von 68 zur Elektronenverteilung der Zwischenstufe.

Die UV-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung von 12-14 in Dekalin bei 160°C ergab die in Tab. 9 aufgeführten RG-Konstanten. Bei 12 stimmten experimenteller und berechneter Endwert überein, bei 13 unterschieden sie sich um einen Faktor 1.7. Für 14 konnte kein Vergleich getroffen werden, da 14 nicht rein und kristallin zugänglich war.

Tab. 9. RG-Konstanten der Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane in Dekalin bei 160 ± 0.2°C



Formel-Nr.	R	R'	k · 10 ⁴ (s ⁻¹)	k _{rel}
<u>69</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.932 (Lit.27)	=1.00
<u>12</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	7.50	8.05
<u>13</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	7.00	7.51
<u>14</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -4	18.8	20.2

Beiträge der zwitterionischen Grenzformel 68 sollten bedeutsam werden, wenn man elektronen-liefernde und -anziehende Substituenten

an den Termini des Systems einführt. Tab. 9 verrät auch hier keine großen Effekte, wenngleich die bei 14 festgestellte Beschleunigung um den Faktor 20 ($\Delta\Delta G^\ddagger$ 2,6 kcal/mol) die größte durch Arylvariation ausgelöste in der Reihe der Styryl-cyclopropane ist.

Ungeklärt ist bisher noch das Verhalten von 14 unter den Bedingungen der Synthese mittels WITTIG-Reaktion. Arbeitete man das Reaktionsgemisch nach 3 Std. auf, wurde 14 ohne im NMR-Spektrum nachweisbare Nebenprodukte isoliert. Ließ man dagegen das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen, isolierte man nach der Aufarbeitung das Cyclopenten 66. Diese ungewöhnlich leichte Umlagerung muß auf Katalyse durch Substanzen, die im Reaktionsgemisch der WITTIG-Reaktion vorliegen, zurückzuführen sein. Nach der Aufarbeitung ist 14 bei Raumtemperatur stabil. Das Wesen der Katalyse konnte nicht aufgeklärt werden. Ausgeschlossen wurde eine Salzkatalyse, hier durch Lithiumjodid, wie sie von CRAM (Lit. 17) bei der Racemisierung von Cyclopropan-Derivaten beobachtet wurde. Rührte man eine Lösung von 14 und Lithiumjodid in Benzol 3 Tage bei Raumtemperatur, blieb 14 unverändert.

C. Diskussion

Die kinetischen Daten zur Ringerweiterung sprechen gegen eine bedeutende Beteiligung zwitterionischer Zwischenstufen. Dieser Schluß bedarf einer gewissen Reserve. Es ist denkbar, wenngleich nicht wahrscheinlich, daß die Ringöffnungskonstante und Partitionsfunktion von den Substituenten gegenläufig beeinflußt werden. Die Daten lassen aber auch die Unterscheidung zwischen einem Weg über

ein diradikalisches Trimethylen oder über einen sigmatropen Syn-
chronprozeß nicht zu.

Neben der Ringerweiterung gehen die optisch aktiven Vinylcyclopropane auch Racemisierung ein. Für beide Reaktionen hat MULZER (Lit. 27) umfangreiches kinetisches Material erarbeitet. Wie eingangs schon erwähnt, sprechen die Racemisierungskonstante bei 119°C und die Ringerweiterungskonstante bei 159°C nur wenig auf die Variation der Solvenspolarität und des 2-Aryl-vinyl-Restes an. MULZER wertete die linearen Beziehungen der Logarithmen der RG-Konstanten für Racemisierung und Ringerweiterung bei Substituenten-Variation und bei Lösungsmittelwechsel als Hinweis für eine beiden Prozessen gemeinsame Zwischenstufe. Daß diese Diradikalcharakter besitzt, zeigte die Korrelation der Logarithmen der Racemisierungskonstanten für verschiedene Substituenten mit den partiellen Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung von substituierten Benzolen (Lit. 45).

Vinylcyclopropane können zwei bisektische Konformationen einnehmen, bei denen Überlappung der WALSH-Orbitale des Cyclopropans (Lit. 46) mit den Orbitalen der Doppelbindung möglich ist: s-trans- und s-cis-Konformation (Schema 1, Lit. 27). Aus sterischen Gründen ist die s-trans-Konformation die energetisch günstigste, während die Beteiligung der s-cis-Konformation im Konformerengleichgewicht umstritten ist (Lit. 36).

Aus den bisektischen Konformeren ist im Zuge der Ringöffnung die Bildung des mesomeriestabilisierten Allylradikals eher möglich als aus allen anderen Konformeren, da sich das neue p-Orbital

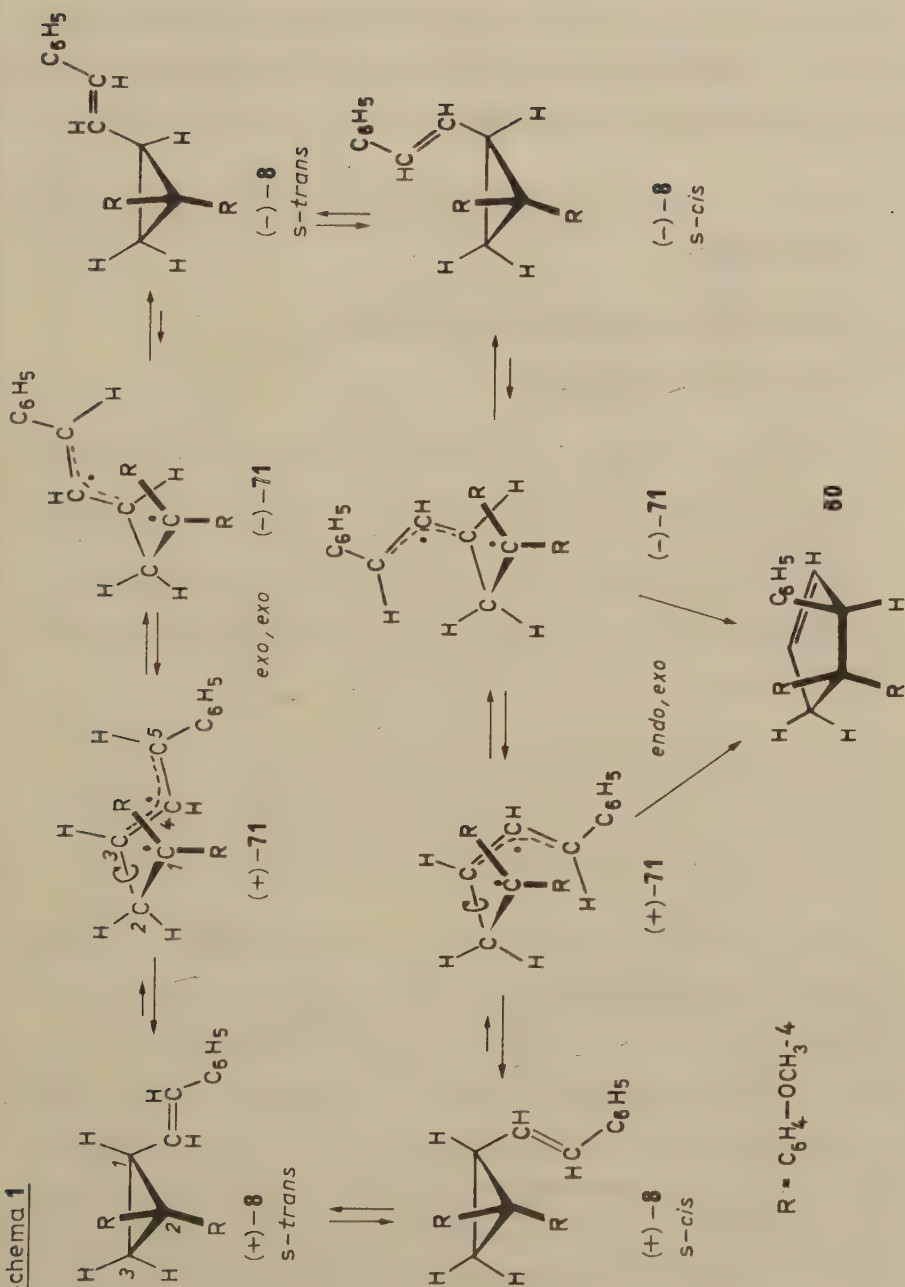
an C-1 schon im Übergangszustand parallel zum π -System der Doppelbindung einstellen kann.

Durch Homolyse der 1,2-Bindung in 8 entstehen die Trimethylen-Diradikale 71 und 72. Das im Allyl-Teil exo,exo-disubstituierte 71 kann nur zum Cyclopropan recyclisieren. 1,5-Kombination der Radikalzentren würde zu einem Cyclopenten mit trans-Doppelbindung führen. 71 kann allerdings um die 2,3-Bindung rotieren und nach Ringschluß in den Antipoden des Ausgangsmaterials übergehen. Das Diradikal 72, das aus dem s-cis-Konformeren hervorgeht, enthält ein endo,exo-disubstituiertes Allyl-Radikal. 1,3-Kombination der Radikalzentren vor oder nach der Rotation führt zum Cyclopropan zurück, während 1,5-Kombination einen Fünfring mit einer cis-Doppelbindung liefert.

MULZER stellte fest, daß die Racemisierung des Grundkörpers 69 bei 100°C gegenüber der Ringerweiterung einen 93fachen Vorzug genießt (Lit. 27). Vornehmlich verantwortlich dafür ist der unterschiedliche Energiegehalt der Zwischenstufen 71 und 72. Im Allyl-System von 71 stehen in endo-Stellung zwei H-Atome; in 72 verursacht dagegen die Wechselwirkung eines H-Atoms und eines Diphenyläthyl-Restes eine gewisse van der WAALS-Spannung. Darüber hinaus lehrt die Modellbetrachtung des Orbitalsystems, daß vom endo,exo-Trimethylen 72 aus die Bildung des Dreirings über eine niedrigere Aktivierungsbarriere als die Bildung des Fünfrings erfolgen sollte.

Meine kinetischen Daten zur Ringerweiterung passen in dieses von MULZER favorisierte mechanistische Bild. Völlig ausschließen läßt sich ein sigmatroper Synchronprozeß für die Ringerweiterung aller-

Schema 1



dings nicht. Auch bei sigmatropen Reaktionen werden Bindungen gebrochen; radikal-stabilisierende Substituenten pflegen auch sigmatrope Reaktionen zu beschleunigen.

V. Versuche in der Reihe der N-Aryliden- und N-Alkyliden-cyclopropylamine

A. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)

1. Präparative Untersuchung

Beim Erhitzen auf 140-150°C lagern N-Aryliden-(2,2-diphenyl-cyclopropylamine) in 1-Pyrroline um (Lit. 32, 33). Ebenso glatt verlief die Thermolyse der neuen Azomethine 30-33 in Dekalin bei 120-140°C zu den 4,4,5-Triaryl-1-pyrrolinen 73-76. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Hochvakuum oder durch präparative Schichtchromatographie.

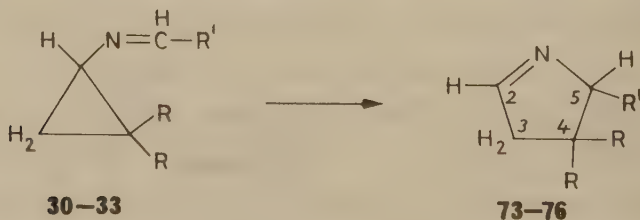


Abb. 8 zeigt das NMR-Spektrum von 75. Die beiden 3-H zeigen ein AB-Spektrum bei τ 6.33 und 7.12 mit $J_{AB} = 17$ Hz. Eine große geminale Kopplungskonstante findet man für Methylen-Gruppen in Fünfringen neben einer Doppelbindung (Lit. 47, 48). Die unterschiedliche chemische Verschiebung der 3-H₂ ist auf den Anisotropieeffekt des cis-ständigen 5-Phenyls zurückzuführen. Eine Kopplung zwischen 2-H und 3-H₂ kann nicht mit Sicherheit ausgemacht werden. Das

Singulett des 5-H bei τ 4.07 steht mit der Benzyl-aza-allyl-Stellung in Einklang. Alle Signale sind als Folge der Allyl- und Homoallyl-Kopplung verbreitert. Analoge NMR-Daten der 1-Pyrroline 73-76 bietet Tab. 10.

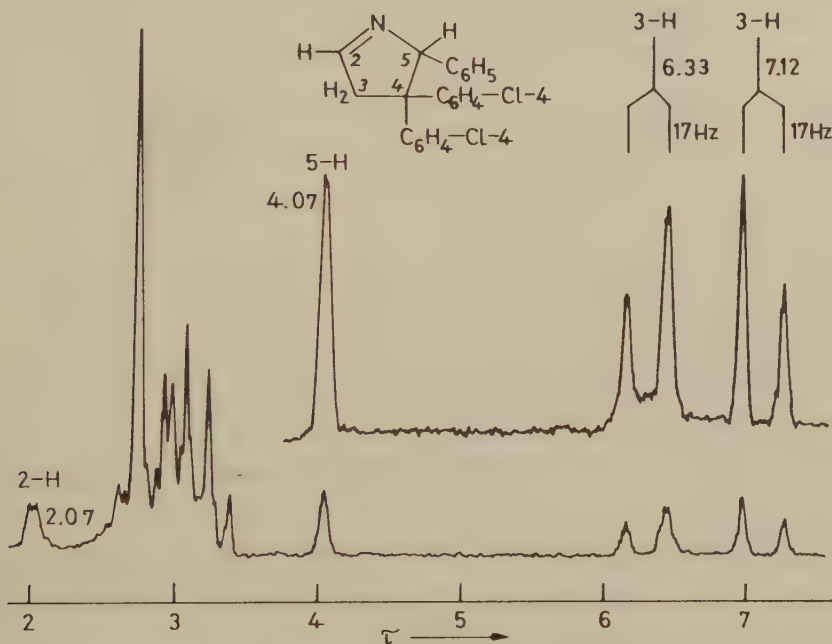


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum von 4,4-Di-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-1-pyrrolin (75) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Tab. 10. NMR-Daten (CDCl_3 , 60 MHz) der 4,4,5-Triaryl-1-pyrroline

Formel-Nr.	R	R'	τ (3-H)	J_{AB} (Hz)	τ (5-H)	τ (2-H)
<u>73</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	7.08/6.32	17	4.03	2.05
<u>74</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	7.09/6.35	17	4.07	2.07
<u>75</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	7.12/6.33	17	4.07	2.07
<u>76</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	6.98/6.28	18	3.92	1.92

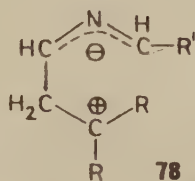
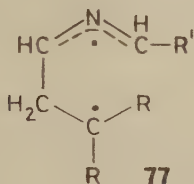
In Tab. 11 finden sich Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionsmaxima von N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylaminen) und 1-Pyrrolinen. Wiederum führt der Konjugationsverlust von Aryl-Rest und CN-Doppelbindung beim Übergang von der Dreiring- zur Fünfring-Verbindung zur Abnahme der Extinktion.

Tab. 11. Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionsmaxima der N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine) 30-33 und der 4,4,5-Triaryl-1-pyrroline 73-76

R	R'	Formel-Nr.	λ_{max} (nm)	ϵ	Formel-Nr.	λ_{max} (nm)	ϵ
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	<u>30</u>	263	17 800	<u>73</u>	260	1 540
						265	1 470
						274.5	1 140
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	<u>31</u>	265	17 600	<u>74</u>	277.5	2 590
						285	2 300
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	<u>32</u>	262.5	18 700	<u>75</u>	260	3 000
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	<u>33</u>	285	14 200	<u>76</u>	277	11 800

2. Kinetische Messungen

Läßt sich für die Ringerweiterung der **Azomethine** leichter als bei den Vinylcyclopropanen durch Einführung geeigneter Substituenten der Weg über das Zwitterion **78** erzwingen? Die auf S. 34/35 geäußerten Vorbehalte, daß Diradikal und Zwitterion nur Grenzformeln ein und derselben Spezies sind, gelten sinngemäß auch hier.



Wie ein Vergleich der UV-Spektren von **32** und **75** (Abb. 9) lehrt, bietet sich wiederum die UV-Spektroskopie als bequeme Methode an, die Ringerweiterung der Azomethine kinetisch zu verfolgen. Auch hier wurden die für **73-76** berechneten Extinktionen nach Ablauf der Ringerweiterung nicht erreicht. Die experimentell bestimmten Extinktionen waren 2-3mal größer als die berechneten, was die Auswertung aber nicht störte, da die Verunreinigungen unter der NMR-Nachweisgrenze lagen.

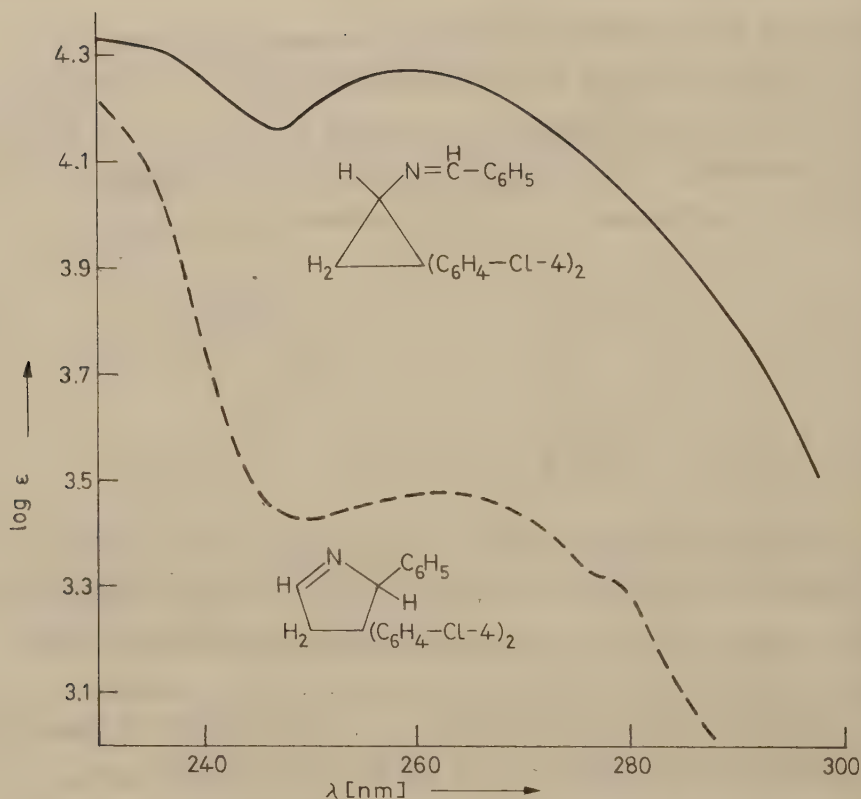


Abb. 9. UV-Absorption von N-Benzyliden-[2,2-di-(4-chlor-phenyl)-cyclopropylamin] (32) und 4,4-Di-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-1-pyrrolin (75) in Dekalin

Ein Blick auf Tab. 12 zeigt, daß die strukturelle Veränderung des 2,2-Diaryl-Restes keine großen Geschwindigkeitsunterschiede bewirkt; zum Vergleich wurden die von SCHMOLKE bestimmten Ringerweiterungs-Konstanten für den Grundkörper 79 und die 4-Methoxy-benzyliden-Verbindung 80 aufgenommen.

Tab. 12. RG-Konstanten einiger N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine) in Dekalin bei $151.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ (79, 30-32) bzw. bei $119.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ (80, 33)



Formel-Nr.	R	R'	$k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{rel}
<u>79</u>	C_6H_5	C_6H_5	14.7 (Lit. 32)	≈ 1.00
<u>30</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$	C_6H_5	24.0	1.63
<u>31</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	C_6H_5	28.2	1.92
<u>32</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-4}$	C_6H_5	12.3	0.83
<u>80</u>	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	0.453 (Lit. 32)	≈ 1.00
<u>33</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	11.1	24.5

Die für 30-32 gefundenen Daten zeigen einen erstaunlich geringen Substituenteneinfluß und erlauben keinen Schluß auf eine nennenswerte Beteiligung einer zwitterionischen Zwischenstufe des Typs 78. Die elektronen-liefernden Methyl- und Methoxy-Gruppen bewirken eine Beschleunigung der Ringerweiterung, während Chlor die Geschwindigkeit geringfügig herabsetzt. Die beschränkte Zahl von Beispielen bietet nicht einmal die Gewähr, daß es sich hier um eine Gesetzmäßigkeit handelt. SCHMOLKE (Lit. 32, 33) beobachtete,

daß zwar die 4-Nitro- und die 4-Cyan-benzyliden-Verbindungen 3-4mal rascher als der Grundkörper reagierten; elektronen-liefernde Substituenten hatten dagegen keinen Einfluß. Die RG-Konstanten ließen sich nicht mit σ - oder σ^+ -Werten korrelieren.

Nennenswert rascher ist die Verbindung 33, die elektronen-liefern-
de und -anziehende Substituenten beherbergt; bei 120°C lag die Ring-
erweiterungs-Konstante im Bereich bequemer Meßbarkeit. Zum Vergleich
wurde der k-Wert von 80 aus den von SCHMOLKE gemessenen Aktivierungs-
parametern (Lit. 32) auf 120°C extrapoliert. Danach geht 33 die
Ringerweiterung ca. 25mal rascher ein als 80 bzw. der davon kaum
abweichende Grundkörper 79. Das ist zwar der größte Faktor in der
Reihe der Azomethine, doch würde man für eine zwitterionische Zwi-
schenstufe mit voller Ladungstrennung Substituenteneffekte erwarten,
die um Zehnerpotenzen größer sind. An eine Beteiligung der zwitter-
ionischen Grenzformel 78 kann man durchaus denken.

3. Diskussion

Die Ausführungen über den Mechanismus von Racemisierung und Ring-
erweiterung der 1-Styryl-2,2-diarylcyclopropane können mutatis
mutandis auf die Azomethin-Reihe übertragen werden; das Reaktions-
schema entspricht denn auch völlig dem Schema 1 für das All-Kohlen-
stoff-System.

SCHMOLKE (Lit. 32, 33) lieferte starke Argumente, daß Racemisie-
rung und Ringerweiterung über gemeinsame diradikalische Zwischen-
stufen verlaufen. Weder Racemisierung noch Ringerweiterung spre-
chen stark auf eine Änderung der Solvenspolarität und der Substi-

tuenten im Benzyliden-Teil an. Für 13 verschiedene Aryliden-Reste wurde eine lineare Beziehung der Logarithmen der RG-Konstanten der Racemisierung und Ringerweiterung beobachtet. Für den diradikalischen Charakter der Zwischenstufe sprach, daß die Logarithmen der RG-Konstanten auch mit den partiellen Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung von Benzolabkömmlingen (Lit. 45), mit den Methylaffinitäten (Lit. 49) und mit Atomlokalisierungsenergien (Lit. 50) lineare Beziehungen zeigten.

Für die Racemisierung gibt es kaum eine vernünftige Alternative zum Trimethylen-diradikal. Die analoge Struktur-Geschwindigkeits-Korrelation der Ringerweiterung bietet keinen zwingenden Beweis, aber einen wichtigen Anhaltspunkt für gemeinsame Zwischenstufen.

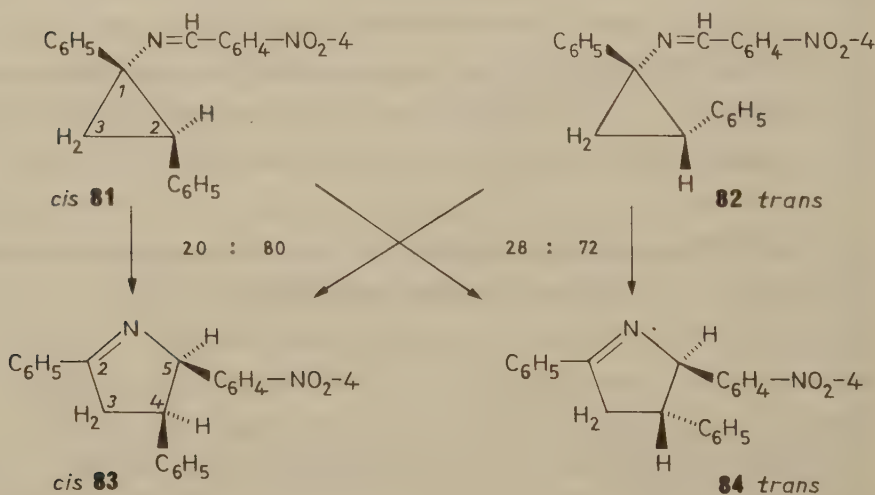
Die Beschleunigung der Ringerweiterung bei Einführung einer 4-Nitro-Gruppe im Benzyliden-Rest und von 4-Methoxy in die beiden 2-Phenyl-Reste lehrt, daß die Trimethylen-Zwischenstufe zu einer gewissen Polarisierung befähigt ist. Die großen energetischen Effekte, wie sie bei der Konjugation elektronen-liefernder und -anziehender Teilsysteme auftreten, werden durch die zwischengeschalteten Benzolreste gedämpft.

B. N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und
[3,3-D₂]-Derivate

1. Vorausgehende Befunde

Wie SUSTMANN (Lit. 30) feststellte, gehen die 4-Nitro-benzyliden-Derivate 81 und 82 der cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamine gemäß nachstehendem Formelschema bereits bei 75°C die Ring-

erweiterung zu diastereomeren 1-Pyrrolinen ein. Das Chiralitätszentrum an C-1 des Cyclopropanringes verschwindet, dafür entsteht an C-5 des Pyrrolins ein neues. Das Chiralitätszentrum an C-2 des dreigliedrigen bleibt an C-4 des fünfgliedrigen Rings erhalten. cis- und trans-Azomethin werden in Gemische der beiden cis- und trans-Pyrroline 83 und 84 überführt. cis und trans beziehen sich bei Azomethinen und bei Pyrrolinen auf die relative Stellung der aromatischen Reste an C-1 und C-2 bzw. C-4 und C-5.



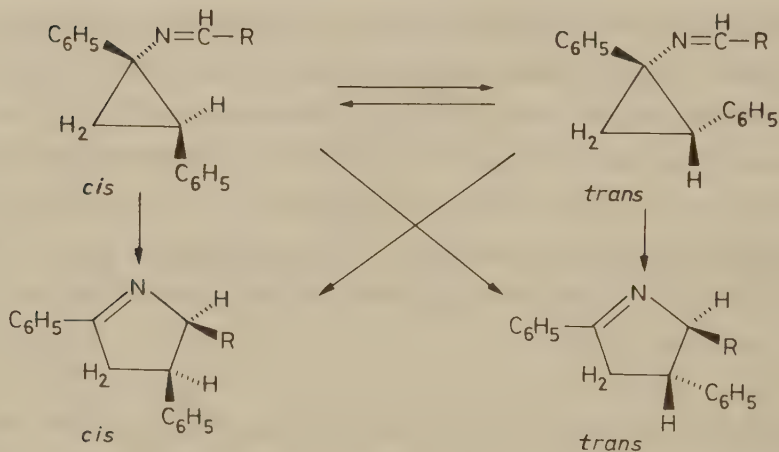
Wie erste kinetische Messungen (Lit. 30) zeigten, verlief die Ringerweiterung nach erster Ordnung, wobei cis- und trans-Azomethin bei 75°C in Dioxan gleiche Geschwindigkeitskonstanten aufwiesen. CARAMELLA beobachtete, daß mit der Ringerweiterung eine cis-trans-Isomerisierung der Azomethine konkurriert (Lit. 31). Auch bei Variation des N-Aryliden-Rests kam es nicht zur vollen Einstellung des Gleichgewichts von cis- und trans-Azomethin. Die

aus cis- und trans-Azomethin erhaltenen Pyrrolin-Gemische weisen auf eine Konkurrenz von cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung (Tab. 13).

Es fällt auf, daß die Pyrrolin-Gemische, die man aus den trans-Azomethinen erhält, immer am cis-Pyrrolin reicher sind als die Gemische, die aus den cis-Azomethinen entstehen. Das war im Rahmen eines Reaktionsschemas, das wie Schema 1 diradikalische Zwischenstufen über Einfachrotationen verknüpft, nicht verständlich. Wie weiter unten näher ausgeführt, hätte man vielmehr eine Beziehung erwartet, bei der mehr cis-Pyrrolin aus cis-Azomethin entsteht und vice versa.

Angeichts dieser Diskrepanz erschien es wichtig, die Strukturzuordnung von Azomethinen und Pyrrolinen zu überprüfen und die Isomerenverhältnisse der 1-Pyrroline genauer zu ermitteln. Auch die Abhängigkeit der Pyrrolin-Verhältnisse von Temperatur und Lösungsmittel war von Interesse. SCHMOLKE (Lit. 32) bemühte sich, für cis- und trans-Form des 4-Methoxy-benzyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamins) das Geschwindigkeitsverhältnis von Epimerisierung und Ringerweiterung zu bestimmen. Dies gelang nur unvollständig, da die quantitative NMR-Analyse des Vierkomponenten-Systems unsicher war. Angesichts der Bedeutung dieser Abweichung vom mechanistischen Schema 1 bemühte ich mich um die Ermittlung aller Brutto-RG-Konstanten im Vierkomponenten-System 81-84 anhand der Bis-deuterio-Derivate.

Tab. 13. Isomerenverhältnisse der 1-Pyrroline bei der Thermolyse der Azomethine bei 100°C in Toluol (Lit. 31-33)



R	Azomethin	<u>cis</u> : <u>trans</u> - Pyrrolin
C_6H_5	<i>cis</i>	15 : 85
C_6H_5	<i>trans</i>	27 : 73
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-4$	<i>cis</i>	18 : 82
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-4$	<i>trans</i>	30 : 70
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4$	<i>cis</i>	17 : 83
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4$	<i>trans</i>	23 : 77
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-4$	<i>cis</i>	20 : 80
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-4$	<i>trans</i>	28 : 72

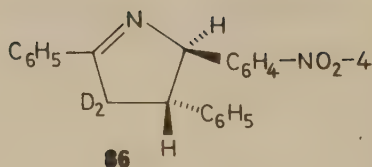
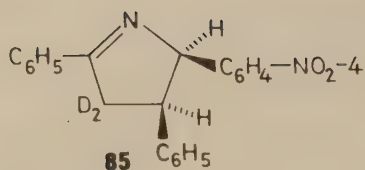
2. NMR-Spektren von Azomethinen und Pyrrolinen

Die Strukturzuordnung von 81-84 gründete sich auf NMR-spektroskopische Daten (Lit. 30). Die Cyclopropan-H von 81 und 82 bilden ein ABX-Spektrum, wobei der X-Teil von 82 gegenüber dem von 81 um 0.22 ppm zu höherem Feld verschoben ist.

Die Konfigurationszuordnung von 83 und 84 wurde aufgrund der chemischen Verschiebungen der 5-H getroffen. Sie erscheinen als Multipletts bei τ 4.28 für 83 bzw. τ 4.69 für 84. Wegen der Kopplung mit 4-H würde man jeweils ein Dublett erwarten. Die größere Linienzahl ist auf die Homoallyl-Kopplung mit 3-H₂ zurückzuführen. In 83 ist 5-H einem trans-vic. Phenyl-Rest benachbart und deshalb um 0.41 ppm zu tieferem Feld verschoben als in 84.

Ich stellte 81-84 nochmals rein dar. Schmelzpunkte und NMR-spektroskopische Daten stimmten mit den berichteten überein.

Zur kinetischen Erfassung des Vierkomponenten-Systems sind 81-84 allerdings nicht geeignet. Zwar lassen sich Konzentrationsänderungen von 83 und 84 NMR-spektroskopisch anhand der 5-H-Signale verfolgen, die Bestimmung der Konzentrationen von 81 und 82 versagt jedoch, weil die X-Teilspektren der 2-H sich überlagern. Das ist nicht mehr der Fall, wenn man statt 81 und 82 ihre [3,3-D₂]-Derivate 37 und 41 untersucht, wie ein Vergleich ihrer NMR-Spektren zeigt (s. S. 24). Die Thermolyse führt zu Gemischen der Pyrroline 85 und 86.



Es wurde versucht, 85 und 86 wie 83 und 84 durch präparative Schichtchromatographie zu trennen. Ich isolierte anschließend jedoch nur Pyrroline, die nicht mehr vollständig deuteriert waren. An Kieselgel findet offenbar H,D-Austausch in Allyl-Stellung statt. Thermolyse der Azomethine im zugeschmolzenen NMR-Rohr führt ohne im NMR-Spektrum sichtbare Nebenprodukte zu 85 und 86. In Abb. 10 ist das NMR-Spektrum des aus 41 erhaltenen Thermolyse-Gemischs (26 : 74) wiedergegeben.

Die AX-Spektren der 4- und 5-H sind für 85 und 86 deutlich verschieden, was eine einwandfreie quantitative Analyse erlaubt. In 85 sind sowohl 4-H als auch 5-H einem trans-ständigen Aryl- bzw. Phenyl-Rest benachbart, was jeweils zur Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber 86 führt. Die Kopplungskonstanten sind gleich groß und leisten keinen Beitrag zur Strukturzuordnung. Kopplung mit 3-D₂ führt lediglich zu geringer Verbreiterung der Signale.

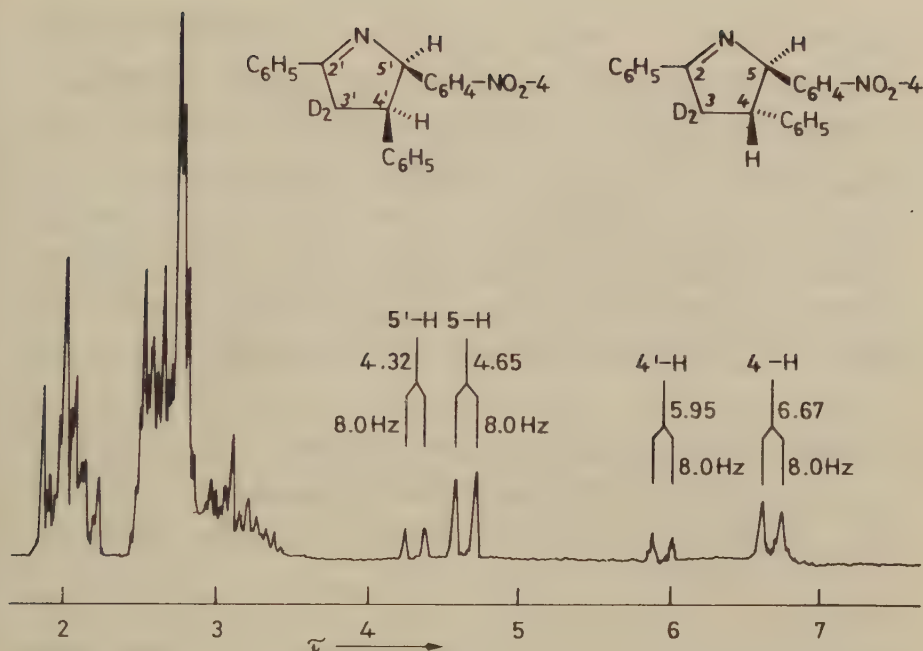


Abb. 10. ^1H -NMR-Spektrum von [3,3- D_2]5r-(4-Nitro-phenyl)-2,4t-diphenyl-1-pyrrolin (86) und [3,3- D_2]5r-(4-Nitro-phenyl)-2,4c-diphenyl-1-pyrrolin (85) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

3. Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des sterischen Ablaufs

Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen des 5-H ist bei den 5-p-Nitrophenyl-pyrrolinen besonders groß. Da nur das Pyrrolin-Verhältnis zu bestimmen war, setzte ich die weniger kostbaren, nicht-deutierten Azomethine 81 und 82 ein. Im künstlichen Gemisch gelang die NMR-spektroskopische Bestimmung des Verhältnisses 83/84 durch Integration der 5-H-Signale im 5fach gedehnten Spektrum mit einer Genauigkeit von 2 %.

Die Thermolyse von 81 und 82 wurde unter Stickstoff in den in Tab. 14 angegebenen Lösungsmitteln und bei den dort angeführten Temperaturen durchgeführt. Nach Beendigung der Thermolyse zog man das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in CDCl_3 auf und ermittelte die Isomerenverhältnisse wie oben. Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit ist enttäuschend gering. Selbst eine Temperatursteigerung um 90°C in Mesitylen hatte keinen Effekt zur Folge, der eindeutig außerhalb der analytischen Fehlergrenze lag.

Tab. 14. Isomerenverhältnisse der 1-Pyrroline 83,84 bzw. 85,86 bei der Thermolyse der Azomethine 81,82 bzw. 37,41 in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen

Formel-Nr.	Konfiguration	Temperatur $^\circ\text{C}$	Lösungsmittel	<u>cis</u> : <u>trans</u> - Pyrrolin
<u>81</u>	cis	60	Mesitylen	13 : 87
<u>82</u>	trans	60	Mesitylen	27 : 73
<u>81</u>	cis	70	Benzol	11 : 89
<u>82</u>	trans	70	Benzol	22 : 78
<u>81</u>	cis	70	Methylacrylat	11 : 89
<u>82</u>	trans	70	Methylacrylat	23 : 77
<u>81</u>	cis	100	Toluol	20 : 80
<u>82</u>	trans	100	Toluol	28 : 72
<u>81</u>	cis	150	Mesitylen	11 : 89
<u>82</u>	trans	150	Mesitylen	31 : 69
<u>37</u>	cis	70	CDCl_3	15 : 85
<u>41</u>	trans	70	CDCl_3	26 : 74

4. Kinetische Messungen

Die Verfolgung der Umlagerung der deuterierten Modellverbindungen 37 und 41 mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestätigte die Beobachtung, die CAPARELLA bei den 4-Methoxy-benzyliden-Verbindungen machte (Lit. 37), das nämlich mit der irreversiblen Ringerweiterung zu 85 und 86 eine cis-trans-Isomerisierung am Cyclopropanring konkurriert. Erhitzte man das trans-Azomethin 41 auf 70°C und unterbrach die Reaktion in definierten Zeitabständen, so erschienen neben dem Signal von 41 die Signale von 37, 85 und 86; die Abb. 11 zeigt, daß die Signale der vier isomeren Verbindungen sehr gut getrennt sind und eine quantitative Analyse des Vierkomponenten-Systems ermöglichen. Haltsprossene erscheinen beim Erhitzen von 37 die Signale von 41, 85 und 86.

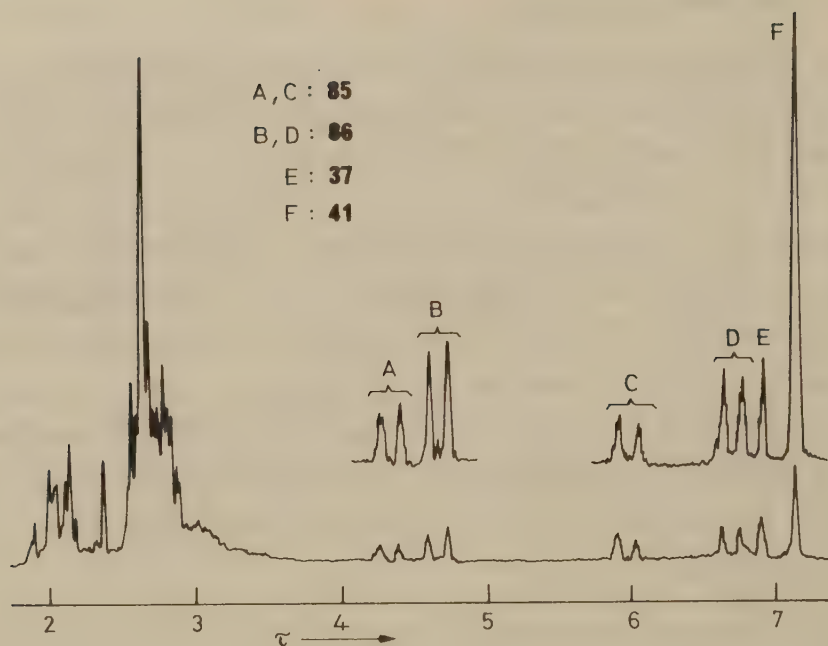
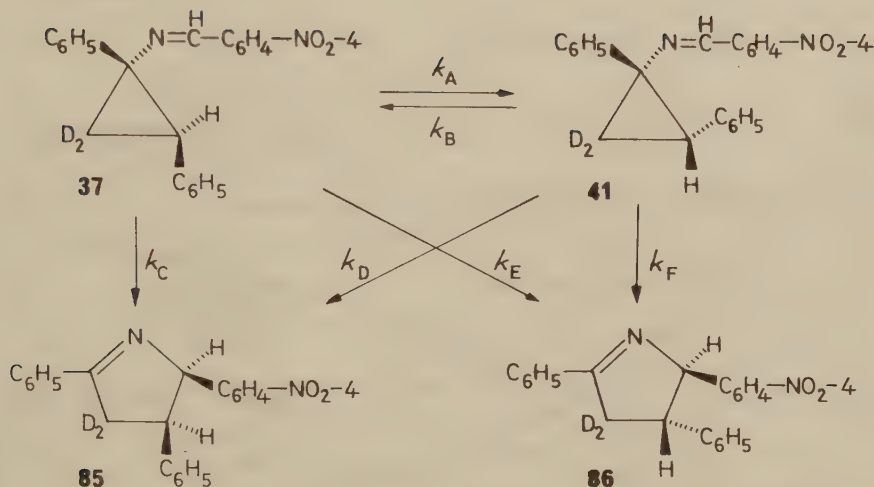


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum von $[3,3\text{-D}_2]\text{N}-(4\text{-Nitro-benzyliden})-$
 (trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (41) nach 20 min.
 Erhitzen auf 70°C in CDCl_3 bei 60 MHz

In Schema 2 wird das Gesamtgeschehen empirisch in 6 Bruttokonstanten für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung aufgelöst. Das System besteht aus einer Kombination von Parallel- und Folgereaktionen. Mit dieser Darstellung soll nicht suggeriert werden, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten auf einzelne, elementare Reaktionsschritte beziehen. Vielmehr erhalten die Konstanten k_A bis k_E im Rahmen verschiedener mechanistischer Modelle unterschiedliche Sinngebungen.

Schema 2



Die Anteile der vier Komponenten wurden quantitativ aus den Signalen der Cyclopropan-H bzw. der Pyrrolin-H im NMR-Spektrum bestimmt, wobei sich das Ausschneiden und Wägen der Signalfächen der Maschinenintegration überlegen erwies. So wurden die Umsatzkurven erhalten, die in Abb. 12 und 13 wiedergegeben sind. Bei der Betrachtung der Umsatzkurven fällt folgendes auf:

a. Ausgehend vom reinen cis-Isomeren **37** nahm dessen Konzentration kontinuierlich ab. Die trans-Verbindung **41** durchlief bei 29 Min. mit 11 % ein sehr flaches Maximum, um sich dann asymptotisch der Null-Linie zu nähern. Die Konzentrationen von **85** und **86** nahmen monoton zu, wobei **86** rascher gebildet wurde als **85**; letztlich entsteht unter diesen Bedingungen ein 15:85-Gemisch von **85** und **86**. Die Umsatzkurven machen wahrscheinlich, daß nicht nur das cis-Pyrrolin **85**, sondern auch das trans-Isomere **86** unmittelbar aus dem cis-Azomethin **37** (und nicht erst auf dem Umweg über das trans-Azomethin **41**) hervorgehen.

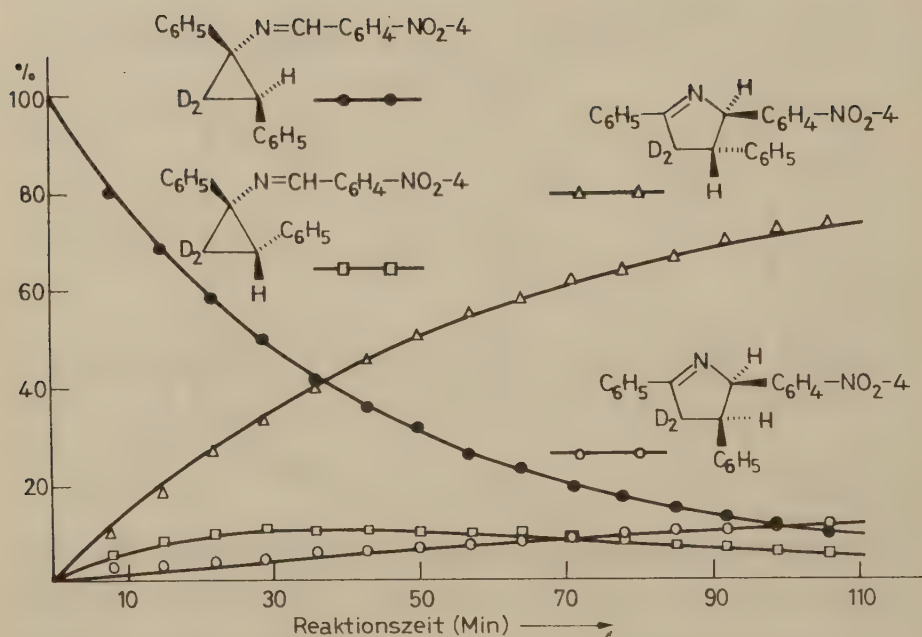


Abb. 12. Konzentrations-Zeit-Funktionen bei der thermischen Isomerisierung von $[3,3\text{-D}_2]\text{N}-(4\text{-Nitro-benzyliden})-(\text{cis-}1,2\text{-diphenyl-cyclopropylamin})$ (**37**) in CDCl_3 bei 79.9°C ; die ausgezogenen Kurven wurden mit den RG-Konstanten der Tab. 15 berechnet.

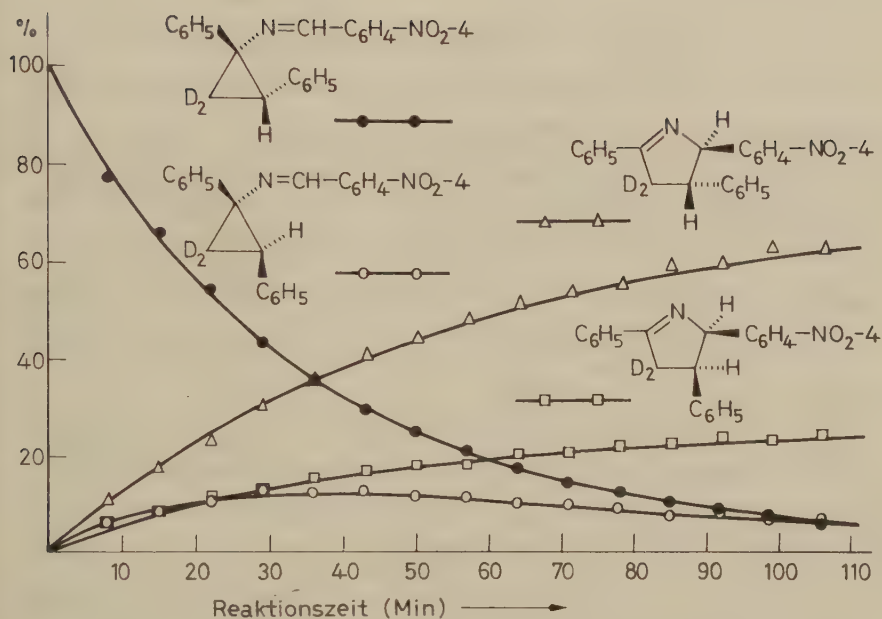


Abb. 13. Analoge Konzentrations-Zeit-Funktionen bei der thermischen Isomerisierung von $[3,3\text{-D}_2]\text{N}-(4\text{-Nitro-benzyliden})-(\text{trans-}1,2\text{-diphenyl-cyclopropylamin})$ (41) in CDCl_3 bei 79.9°C

b. Beginn man mit dem reinen trans-Isomeren 41, so nahm nun dessen Konzentration laufend ab, und das cis-Isomere 37 erreichte nach 29 Min. mit 13 % ein flaches Maximum. Die Bildung des trans-Pyrrolins 86 erfolgte wieder rascher als die des cis-Pyrrolins 85. 85 erlangt aber nach gleichen Zeiten deutlich höhere Konzentrationen als im Fall a. In beiden Fällen wurde das cis-trans-Gleichgewicht

der Azomethine nicht erreicht, da die Pyrrolin-Bildung mit vergleichbarer Geschwindigkeit abläuft.

Die sechs RG-Konstanten des Schemas 2 ließen sich mit der Methode der Anfangssteigung abschätzen (Lit. 51). Aus den Tangentensteigungen der Umsatzkurven von 41, 85 und 86 in Abb. 12 bzw. von 37, 85 und 86 in Abb. 13 zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden k_A bis k_F nach folgenden Gleichungen grob bestimmt.

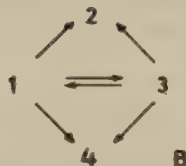
Für $[37]_0 = 100 \%$:

$$\left(\frac{d [41]}{dt} \right)_0 = k_A [37]_0; \quad \left(\frac{d [85]}{dt} \right)_0 = k_C [37]_0; \quad \left(\frac{d [86]}{dt} \right)_0 = k_E [37]_0$$

Für $[41]_0 = 100 \%$:

$$\left(\frac{d [37]}{dt} \right)_0 = k_B [41]_0; \quad \left(\frac{d [85]}{dt} \right)_0 = k_D [41]_0; \quad \left(\frac{d [86]}{dt} \right)_0 = k_F [41]_0$$

Das komplexe kinetische System des Schemas 2 mit seinen 6 Geschwindigkeitskonstanten führt zu einer Differentialgleichung, deren Integration Schwierigkeiten bereitet und deren Handhabung umständlich ist. McLAUGHLIN und ROZETT (Lit. 52) entwickelten auf der Basis von LAPLACE-CARSON-Transformationen ein Computerprogramm für komplexe Systeme erster Ordnung, u.a. für das Schema A, das viele Wechselwirkungen innerhalb des Vierkomponenten-Systems birgt.



Die Variante B, in der vier Übergänge (k_{21} , k_{23} , k_{41} , k_{43}) mit null gleichgesetzt werden, entspricht dem System des Schemas 2. Den amerikanischen Autoren sei für die Überlassung des Programms gedankt. Das in Fortran IV geschriebene Programm wurde für den Telefunken-Rechner tr 440 des Leibniz-Rechenzentrums umgeschrieben *.

Mit den Näherungswerten der sechs RG-Konstanten konnten die Umsatzkurven von 37, 41, 85 und 86 für 37 und 41 als Ausgangsmaterial mit dem genannten Computerprogramm berechnet werden. Anschließend wurden die eingegebenen RG-Konstanten so lange iteriert, bis die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Umsatzkurven optimal war; in den Abb. 12 und 13 sind die Linienzüge solche mit den Werten der Tab. 15 berechneten Umsatzkurven. Daß der gleiche Satz von sechs RG-Konstanten den beiden Scharen von Umsatzkurven (37 und 41 als Ausgangsmaterial) gerecht werden mußte, bot einen scharfen Test. Bei der Iteration fällt auf, daß eine 10-proz. Änderung in den k-Werten der vier Reaktionen, die vom Ausgangsmaterial ausgehen oder zu diesem führen, deutliche Abweichungen in den Umsatzkurven zur Folge haben. Weniger empfindlich wer-

* Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von den Herren cand. chem. W. SCHALCH und J. ABART im Rahmen des Forschungspraktikums übernommen.

den Änderungen in den beiden übrigen k -Werten registriert, die aber wiederum Reaktionen betreffen, die vom epimeren Azomethin ausgehen.

Nach dem gleichen Verfahren wurden k_A bis k_F für vier weitere Temperaturen gewonnen und daraus die Aktivierungsparameter der Einzelschritte bestimmt. In Tab. 15 sind die RG-Konstanten und die mit dem Programm ARRHEY berechneten Aktivierungsparameter aufgeführt (Lit. 53). Die Fehlergrenzen ergeben sich aus einem angenommenen Fehler von $\pm 10\%$ in den k -Werten und von $\pm 0.3^\circ\text{C}$ bei der Temperaturmessung. Da das etwas umständliche Iterationsverfahren eine korrekte Fehlerangabe nicht erlaubt, wurden die Fehlerspannen mit Absicht groß gewählt. Die sich ergebenden Fehler in den Aktivierungsdaten (Tab. 15) dürften somit Maximalwerte sein.

Die Lage des cis-trans-Gleichgewichts von 37 und 41 läßt sich aus den Werten von k_A und k_B ermitteln. Danach liegen bei 60°C (80°C) im Gleichgewicht 56 % (53 %) cis-Verbindung und 44 % (47 %) trans-Verbindung vor. Hier genießt also die cis-Form einen geringen Vorzug gegenüber der trans-Form. Bei den cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropanen errechnete sich analog ein (experimentell nicht eingestelltes) Gleichgewicht mit 42 % cis- und 58 % trans-Form bei 100°C (Lit. 27), während im Fall des 1,2-Diphenyl-cyclopropanes nur 8 % in der cis-Form vorliegen (Lit. 9, 54). Man darf aus den Resultaten schließen, daß die van der WAALS-Radien von N-Aryliden-imino-Gruppe und Phenyl am C-1 von 37 und 41 bzw. von trans-Styryl und Phenyl sehr ähnlich sind.

Tab. 15. RG-Konstanten und Aktivierungsparameter der Einzelschritte von Schema 2

Temperatur °C	10 ⁴ k _A	10 ⁴ k _B	10 ⁴ k _C	10 ⁴ k _D	10 ⁴ k _E	10 ⁴ k _F
59.9	0.146	0.187	0.0243	0.133	0.320	0.292
64.8	0.243	0.284	0.0400	0.220	0.525	0.475
69.9	0.490	0.600	0.0800	0.440	1.00	0.930
75.0	0.915	1.08	0.147	0.890	1.53	1.74
79.6	1.34	1.52	0.237	1.10	2.56	2.32

Teilschritt	E _a (kcal/mol)	log A	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (Clausius)	ΔG [‡] (100°) (kcal/mol)
k _A	27.0 ±1.8	12.8 ±1.1	26.3 ±1.8	-2.0 ±5.1	27.0
k _B	25.9 ±1.7	12.2 ±1.1	25.2 ±1.7	-4.8 ±5.1	27.0
k _C	27.4 ±1.8	12.3 ±1.1	26.7 ±1.8	-4.3 ±5.1	28.3
k _D	26.3 ±1.7	12.4 ±1.1	25.7 ±1.7	-4.0 ±5.1	27.2
k _E	24.4 ±1.7	11.5 ±1.1	23.8 ±1.7	-8.0 ±5.1	26.7
k _F	25.5 ±1.7	12.2 ±1.1	24.8 ±1.7	-5.0 ±5.1	26.7

5. Mechanismus

a. Trimethylene des 90.90-Typs als Zwischenstufen (Rasche Einfach-rotation)

Können die Ergebnisse mit einem Reaktionsschema über ein Ensemble von Trimethylen-Diradikalen als gemeinsamen Zwischenstufen für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung erklärt werden? Die Diskussion soll anhand von Schema 3 erfolgen.

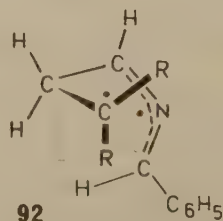
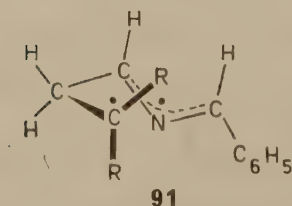
Von den Präfixen bezieht sich anti auf die vermutete Konfiguration an der CN-Doppelbindung des Azomethins, cis und trans auf die relative Konfiguration der beiden Phenylreste in den Azomethinen bzw. des 4-Phenyls und 5-p-Nitrophenyls in den 1-Pyrrolinen; s-cis und s-trans schließlich sind die Konformationen an der Einfachbindung des C-1 zum Stickstoff. Eine große Zahl (ein Kontinuum) von Konformationen bezüglich dieser C-N-Bindung ist denkbar. Im vereinfachenden Modell rechnen wir nur mit s-cis und s-trans, den beiden bisektischen Konformationen, da alle Konformationen sich für den Weg zum Diradikal 87 oder 89 bzw. 88 oder 90 entscheiden müssen. Bei 87-90 handelt es sich um Diradikale, die ein trisubstituiertes Aza-allyl-Radikal enthalten. Statt der drei Präfixe zur Kennzeichnung der Konfiguration begnüge ich mich im Schema 3 mit zwei, die gewissermaßen das durchgehende Atomgerüst kennzeichnen. So befinden sich z.B. in 87 und 88 p-Nitrophenyl an C-5 und das α -Phenäthyl-Radikal an C-3 beide in der exo-Stellung.

Danach kann von der günstigen anti-s-trans-Konformation der Azomethine 37 und 41 aus über die exo,exo-Aza-allyl-Diradikale 87 und 88 nur cis-trans-Isomerisierung erfolgen. Die erforderliche

Rotation kann prinzipiell an der 2,3- oder der 1,2-Bindung der Trimethylen-Zwischenstufe stattfinden und zum Konfigurationswechsel führen. Aufgrund der geringeren Raumbeanspruchung der 1- gegenüber den 3-Substituenten sollte jedoch die 1,2-Rotation bevorzugt sein.

Die cis-trans-Isomerisierung ist von den s-cis-Konformationen aus über die beiden endo,exo-Trimethylene 89 und 90 denkbar; durch 1,5-Rekombination entstehen die Pyrroline 85 und 86, während aus der 1,3-Kombination wieder die Azomethine hervorgehen.

Die kinetischen Messungen zeigen, daß cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung hier mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen. Bei den N-Cyclopropyl-azomethinen der 2,2-Diphenyl-Reihe vollzog sich dagegen die Enantiomerisierung um 2 Zehnerpotenzen rascher als die Ringerweiterung. Woher rührt der auffallende Unterschied? Das Trimethylen 91 enthält ein exo,exo-disubstituiertes Allylradikal, während der endo-ständige Diphenyläthyl-Rest in 92 zur van der WAALS-Kollision mit dem endo-H und damit zur Erhöhung des Energiespiegels führt. Die Enantiomerisierung kann also über das energetisch begünstigte Trimethylen 91 stattfinden.



Im Gegensatz dazu dürften die Trimethylene 87/88 und 89/90 nur einen kleinen, vielleicht vernachlässigbaren Energieunterschied besitzen. Schon oben wurde aus dem cis-trans-Gleichgewicht ($\sim 1:1$) der Azomethine 37/41 die Ähnlichkeit der Wirkungsradien von p-Nitrobenzyliden-imino-Gruppe und Phenyl erschlossen. Wenden wir die gleiche Überlegung auf die Trimethylene an, dann werden zunächst 87 und 88 bzw. 89 und 90 energiegleich. Sowohl 87/88 als auch 89/90 enthalten Aza-allyl-Radikale mit zwei exo- und einem endo-Substituenten. Da der 3-Phenylrest nach Koplanarität mit dem Allyl-system strebt, die er endo-ständig nicht voll erlangen kann, dürften 89/90 jetzt vielleicht sogar vor 87/88 ein wenig energetisch bevorzugt sein. Muß sich die geringe Population der s-cis-Konformation der Azomethine 37 und 41 nicht nachteilig auf die Bildung von 89/90 auswirken? Da die Trimethylene Hochenergie-Zwischenstufen sind, kommen aufgrund des CURTIN-HAMMETT-Prinzips (Lit. 55) die Energieunterschiede von s-cis- und s-trans-Konformation nicht zur Geltung. Man kann den Übergang in die s-cis-Konformation geradezu als energetische Vorleistung für die Ringöffnung auffassen.

Die Materialflüsse über 87/88 und 89/90 sind somit gleichberechtigt, oder der letztere ist sogar bevorzugt. MULZER schätzte den Energieunterschied der entsprechenden, bei der Thermolyse der 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane auftretenden Trimethylene zu kleiner als 0.5 kcal/mol (Lit. 27). Mit dem Wegfallen eines bevorzugten Weges der Cyclopropan-Epimerisierung (Enantio-merisierung von 32, cis-trans-Isomerisierung von 37/41) könnte man aus der gleichen Größenordnung der Bruttokonstanten für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung in Tab. 15 schließen, daß die Aktivierungsberge der 1,3- und 1,5-Cyclisierung von den

Trimethylenen 89/90 aus nicht allzu verschieden sind.

b. Schwierigkeiten mit dem sterischen Ablauf

Der erneute Hinweis auf den sterischen Ablauf der Ringerweiterung lehrt, daß dieser Schluß voreilig wäre. Gemäß Tab. 13 wurde stets aus dem trans-Azomethin ein Pyrrolin-Gemisch erhalten, das mehr cis-Pyrrolin enthielt als dasjenige, zu dem man von den cis-Azomethinen aus gelangte. Bei den kinetischen Daten der Tab. 15 fällt auf, daß das trans-Pyrrolin 86 mit etwa gleicher Geschwindigkeit aus cis-Azomethin 37 und dem trans-Isomeren 41 gebildet wird. Das cis-Pyrrolin 85 entsteht aus beiden Azomethinen nicht nur langsamer als das trans-Pyrrolin 86, sondern auch mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Bildung von 85 aus dem trans-Azomethin 41 (k_D) vollzieht sich 4.6 bis 5.5mal rascher als aus dem cis-Azomethin 37 (k_C). Wäre die Rotation 89 $\rightleftharpoons$ 90 rascher als alle anderen Reaktionen dieser Trimethylene, sollte in Schema 2 $k_C : k_E = k_D : k_F$ sein; d.h. cis- und trans-Pyrrolin sollten aus 37 und 41 im gleichen konstanten Verhältnis entstehen. Diese Erwartung wird durchbrochen, wobei die "Anomalie" entweder in einem zu großen k_D oder einem zu kleinen k_C liegen kann. Auch die Annahme eines nicht voll eingestellten Rotameren-Gleichgewichts 89 $\rightleftharpoons$ 90 klärt den Widerspruch nicht, der darin besteht, daß 85 aus 41 5mal rascher gebildet wird als aus 37.

Eine Erklärung für die bevorzugte Bildung des trans-Pyrrolins 86 ist im Rahmen des Schemas 3 möglich. Die 1,5-Rekombination in 89 führt zu cis-ständigen Arylresten in 4- und 5-Stellung, wird also durch van der WAALS-Repulsion von Phenyl und Nitrophenyl benachteiligt. Bei dem von MULZER (Lit. 27) bearbeiteten All-Kohlenstoff-

system ist dieser Effekt so stark, daß aus den cis-trans-isomeren 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropanen ausschließlich das 86 entsprechende trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten entsteht.

Im Schema 3 enthält der Weg von cis-Azomethin 37 zu cis-Pyrrolin 85 eine Stufe weniger, nämlich die Rotation $90 \rightleftharpoons 89$, als die Bildung von 85 aus dem trans-Azomethin 41. Dennoch ist der letztere Weg 5mal rascher. Wie sicher ist überhaupt die direkte Bildung von 85 aus 41, also diejenige unter Umgehung des cis-Azomethins 37? Würde 85 aus 41 nur über 37 gebildet, dann müßte die Umsatzkurve von 85 in Abb. 13 eine ausgeprägte Induktionszeit aufweisen; eine solche ist auch nicht andeutungsweise vorhanden! Das cis-Pyrrolin 85 gehört zweifellos zu den von 41 aus gebildeten Primärprodukten.

Abb. 12 erlaubt gar mit noch größerer Sicherheit den Nachweis einer fehlenden Induktionsperiode für die Bildung des trans-Pyrrolins 86 vom cis-Azomethin 37 aus. Noch einmal sei auf das etwas langwierige Iterationsspiel hingewiesen, das erforderlich war, um von 37 und 41 aus übereinstimmende Sätze der Geschwindigkeitskonstanten k_A bis k_F zu erhalten. Der Schluß, daß sich das Schema 3 im Widerspruch zu den relativen Größen der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten befindet, ist unvermeidlich.

c. Spielen syn-Aldimine eine Rolle?

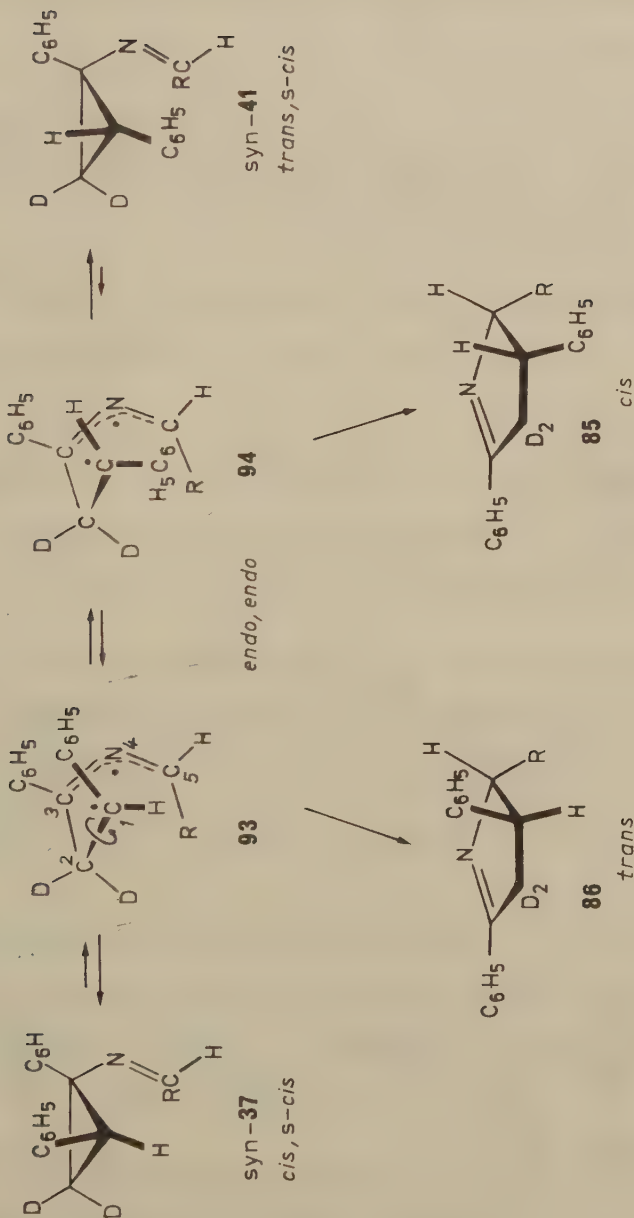
Bis jetzt wurden cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung der Azomethine 37 und 41 immer nur ausgehend von ihren thermodynamisch stabilen anti-Konformeren bezüglich der CN-Doppelbindung diskutiert. In Lösung stellt sich jedoch rasch das syn-anti-Gleichgewicht ein (Lit. 56). Im Benzanilin beträgt die Umwandlungsbarriere 16 kcal/

mol (Lit. 56). Für den sterischen Ablauf der Ringerweiterung sind nur die syn-Isomeren in der s-cis-Konformation von Interesse (Schema 4). Durch Ringöffnung entstehen die beiden endo,endo-Aza-allyl-Diradikale 93 und 94, wobei jetzt aus 94 durch 1,5-Rekombination das cis-Pyrrolin 85 und aus 93 das trans-Pyrrolin 86 entstehen würden.

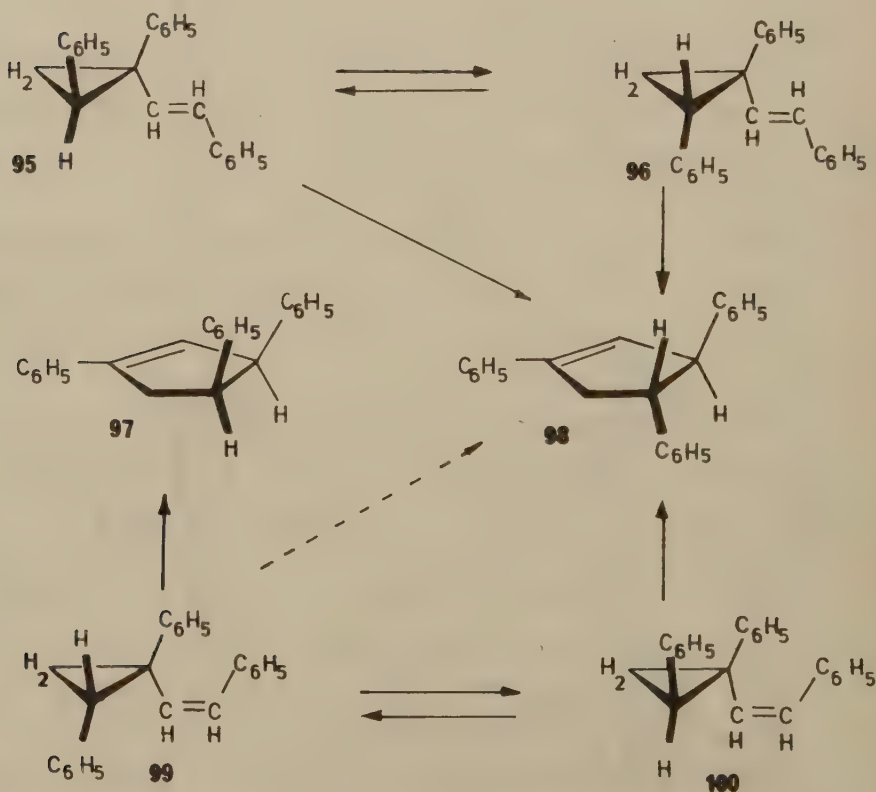
Der endo-ständige Nitrophenyl-Rest in 93 und 94 sollte die Rotation um die 1,2-Bindung behindern, d.h. die Rotationsbarriere relativ zu den endo,exo-Konformeren 89 und 90 erhöhen. Mehr von den Trimethylenen 93 und 94 würde ohne 1,2-Rotation irreversibel zu den Pyrrolinen 86 bzw. 85 1,5-cyclisieren. Dies könnte in der Tat zur "Überkreuzbeziehung" - mehr trans-Pyrrolin 86 aus cis-Azomethin 37 und mehr cis-Pyrrolin 85 aus trans-Azomethin 41 - führen. Das erwähnte Fehlen der Induktionszeit zwingt allerdings zur Annahme, daß der größere Teil des Materials, wenn nicht gar alles, über die syn-Konfiguration des Aldimin-Systems abreagiert.

Wenn man den Stickstoff in 37 und 41 gegen CH austauscht, wächst die Rotationsbarriere um die Doppelbindung (nunmehr C=C) derart an, daß die cis- bzw. trans-Konfiguration der substituierten Vinylgruppe die cis-trans-Isomerisierung bezüglich der Phenylreste am Cyclopropan-Ring unangetastet überlebt. MULZER (Lit. 27) beobachtete eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung der cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-cis-styryl-cyclopropane 99 und 100, bevor die Ringerweiterung einsetzt, die hier bemerkenswerterweise zu trans- und cis-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (97 und 98) im Verhältnis 1:1 führt; daneben trat ein Indan-Abkömmling auf. Es sei daran erinnert, daß MULZER aus den analogen trans-Styryl-Verbindungen 95

Schema 4



und 96 ausschließlich trans-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (98) erhielt. MULZER interpretierte den sterischen Ablauf der Ringerweiterung der cis-Styryl-Verbindungen mit der Annahme einer erhöhten Rotationsschwelle in den endo,endo-Trimethylenen; nunmehr kommt auch der bei den endo,exo-Trimethylenen "verbotene" Ringschluß zum cis-1,3,4-Triphenyl-cyclopenten (97) zum Zug. Eine entsprechende Erhöhung der Rotationsschwelle wurde oben für die endo,endo-Aza-allyl-Systeme 93 und 94 postuliert.



Zwei Feststellungen MULZERS beleuchten allerdings die Schwierigkeiten, denen eine erhebliche Beteiligung des Schemas 4 an der von mir studierten Ringerweiterung begegnet:

1. Die cis-trans-Isomerisierung der Phenylreste in 99 und 100 erfolgt bei einer um 30° höheren Temperatur als bei 95 und 96.
2. Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen cis-trans-Isomerisierung am Dreiring und Ringerweiterung ist bei den cis-Styryl-Verbindungen 99 und 100 deutlich größer als bei den trans-Styryl-Isomeren 95 und 96.

Beides unterstreicht das höhere Energieniveau der aus den cis-Styryl-Verbindungen entstehenden Trimethylene, wohl verursacht durch die beiden endo-Substituenten am Allylradikal-System.

Auch 93 und 94 sollten gegenüber 89 und 90 energetisch benachteiligt sein. 93 und 94 tragen sowohl den Äthylradikal-Teil als auch die Aryl-Gruppe in endo-Stellung des Allyl-Systems. Die Modellbetrachtung zeigt deutlich, daß die van der WAALS-Repulsion der endo-Substituenten in 93 und 94 wesentlich größer ist als in 89 und 90.

d. Ringerweiterung als sigmatrope Verschiebung

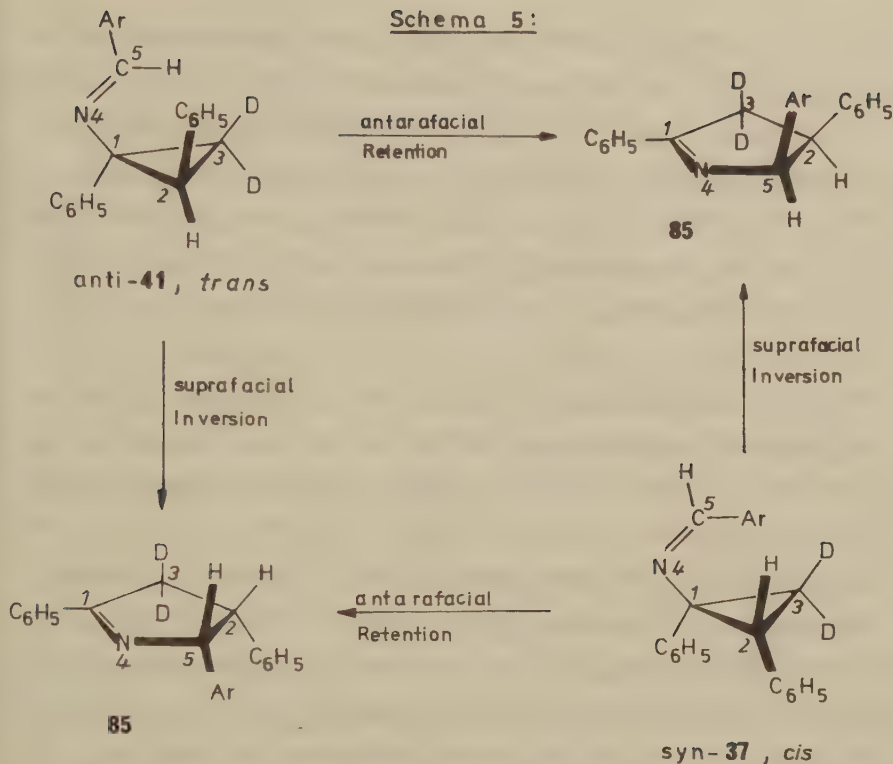
WOODWARD und HOFFMANN sagten für die Vinylcyclopropan-Umlagerung zwei orbitalsymmetrie-erlaubte, einstufige, sigmatrope Prozesse mit definiertem sterischen Ablauf voraus (Lit. 23).

Bei der Übertragung auf unsere Azomethine 37 und 41 entsteht dabei aus dem trans-Azomethin 41 mit anti-Konfiguration an der CN-Doppelbindung das cis-Pyrrolin 85 und aus dem cis-Azomethin 37 das trans-

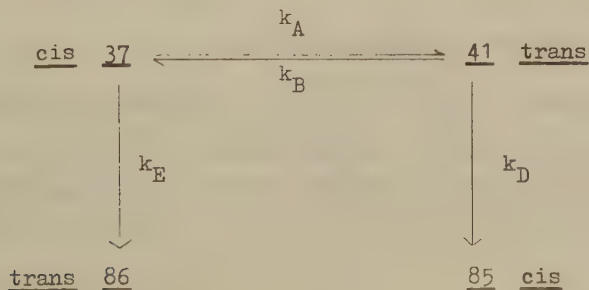
Pyrrolin 86 (Schema 5). Sinngemäß kehren sich die Verhältnisse bei den syn-Isomeren der Azomethine um. Danach führt der sigmatrope Prozeß beim syn-Isomeren des trans-Azomethins zum trans-Pyrrolin, der des cis-Azomethins zum cis-Pyrrolin. Modellbetrachtungen zeigen auch hier, daß der Ablauf der sigmatropen Prozesse von den syn-Azomethinen aus sterisch ungünstiger ist als bei den anti-Azomethinen. Auch hier empfiehlt sich Zurückhaltung bei der Interpretation der Ringerweiterung über die syn-Azomethine.

Verdeutlicht man sich die beiden symmetrie-erlaubten einstufigen Prozesse, suprafacial mit Inversion oder antarafacial mit Retention, am Modell, dann sehen beide Übergangszustände orbitalmäßig schauderhaft aus. Die Orbitalwechselwirkungen, die zur Gleichzeitigkeit von Bindungslösung und -schließung führen sollten, können angesichts der Deformation des Molekülgerüsts nicht stark sein.

Schema 5:



Es ist leicht erkennbar, daß der konzentrierte Mechanismus allein nicht in der Lage ist, die experimentellen Resultate zu deuten. Da sich die sigmatrope Umlagerung sterisch eindeutig im Sinne des nachstehenden Schemas vollzieht, kann 85 aus 37 nur über 41 und 86 aus 41 nur über 37 erfolgen. Das ist nicht im Einklang mit den kinetischen Resultaten.



Schon oben wurde die Abwesenheit einer Induktionsperiode bei der Bildung der stereoisomeren Pyrroline betont. Hier müßte die Umsatzkurve von 85, ausgehend von 37, und diejenige von 86 mit 41 als Startmaterial eine deutliche Induktionsphase zeigen; die Abb. 12 und 13 verraten eine solche nicht. Bereits von der Definition auf S. 63 her sind k_C und k_F die Bildungskonstanten von 85 und 86 unmittelbar aus 37 und 41, ohne den Umweg über 41 bzw. 37.

Sterischer Ablauf und kinetische Befunde sind mit keinem der bisher diskutierten mechanistischen Modelle allein zu erklären. Dagegen würde ein Nebeneinander der Reaktionswege der Schemata 3 und 5 den Resultaten formal Rechnung tragen. Allerdings bleibt auch bei der Inspektion des Molekülmodells schwer zu verstehen, warum k_F 12mal größer als k_C und k_E 2.5mal größer als k_D ist. Die cis-Diphenyl-Verbindung 37 sollte in größerem Ausmaß den sigmatropen Weg beschreiten als das trans-Isomere 41. Warum nur? An dieser Stelle sei noch einmal auf MULZERS Befunde in der Reihe der 1,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropane verwiesen. Aus dem beobachteten sterischen Ablauf und den kinetischen Daten konnte MULZER den nach WOODWARD und HOFFMANN orbitalsymmetrie-erlaubten Weg einer einstufigen sigmatropen Umlagerung eindeutig ausschließen (Lit. 27). Das ist in der heteroanalogen Reihe nicht mehr möglich. Sind weitere Reaktionswege denkbar?

e. Rasche Doppelrotation der Trimethylene

Sowohl in HOFFMANNs (Lit. 6) als auch in SALEMs quantenchemischem Modell (Lit. 7) sollte die Doppelrotation im Trimethylen vor der Einfachrotation begünstigt sein, da die 0.90-Konformation in bei-

den Fällen die energetisch ungünstigste ist. Schon auf S. 4 wurden die Experimente von BERSON und PEDERSEN (Lit. 11a) mit trans-1,2-Dideutero-cyclopropan erwähnt, die die beherrschende Rolle der Doppelrotation demonstrieren. Entsprechende Versuche am opt. aktiven 1-Phenyl-2-deuterio-cyclopropan (Lit. 11b) ließen sich mit 80 % Doppelrotation und 20 % Einfachrotation interpretieren. Zwar geben diese Versuche keine Auskunft darüber, ob es sich um Conrotation oder Disrotation - nur eine und immer die gleiche Relation muß gelten - handelt; daß beide quantenchemischen Modelle das antisymmetrische MO für die O.O-Konformation begünstigen, macht die Conrotation wahrscheinlich.

In der O.O-Konformation liegen die vier Substituenten an den Termini in der Dreikohlenstoffebene; endo-ständige Substituenten größer als Wasserstoff sind dabei der van der WAALS-Repulsion ausgesetzt. Mit zunehmender Größe dieser Substituenten wird daher das Energieniveau der O.O-Konformation das der O.90-Konformation erreichen oder gar übersteigen. M.a.W., die Doppelrotation wird zugunsten der Einfachrotation zurücktreten, muß aber nicht ganz verschwinden.

Im folgenden wird gezeigt, daß der conrotatorische Übergang der 90.90-Konformation in die O.O-Konformation in unserem System den gleichen sterischen Ablauf zur Folge hat wie der sigmatrope Prozeß. Das Einzelelektron des Aza-allyl-Radikals befindet sich in Ψ_2 (SOMO), das unterschiedliche Vorzeichen an den Termini aufweist. Es ist leicht zu erkennen, daß in der O.O-Konformation die Kombination des antisymmetrischen Trimethylen-MO mit dem Allyl-MO zu gleichen Phasenvorzeichen in 1,5-Stellung unseres

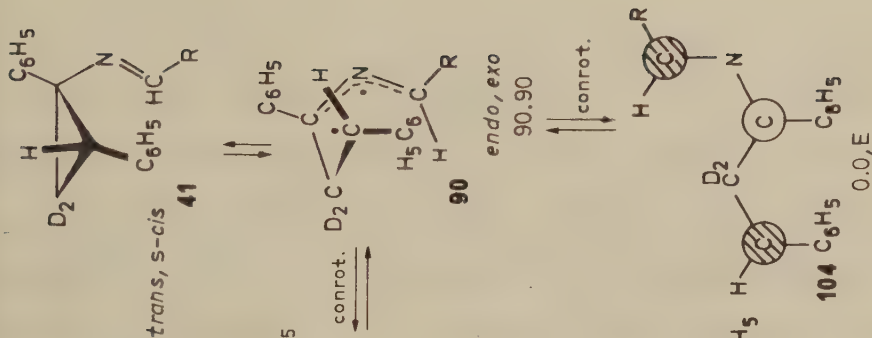
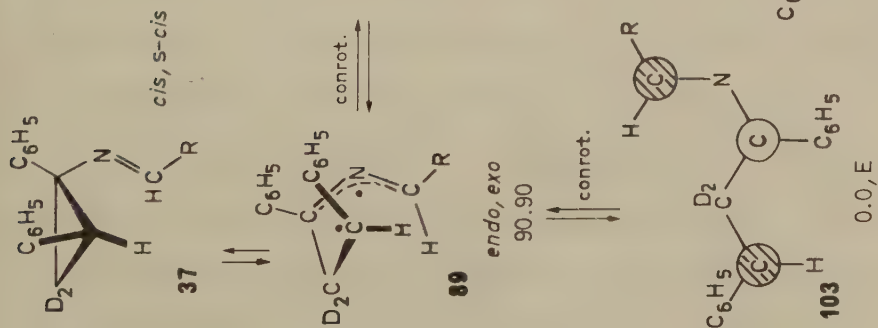
Trimethylens führt. Disrotation für die 1,5-Verknüpfung und Conrotation für die 1,3-Rekombination sollten daher die begünstigten Doppelrotationen darstellen.

Ausgangspunkt bietet wieder die s-cis-Konformation der cis-Diphenyl-Verbindung 37 im Schema 6. Ob diese unmittelbar durch conrotatorische Ringöffnung in die quasi-Plankonformation 101 oder über die 90.90-Konformation 89 übergeht, ist ganz ohne Belang für den sterischen Ablauf. Nach der aufwendigen Rechnung von SALEM soll schon für den Grundkörper Trimethylen die 90.90-energetisch vor der 0.0-Konformation rangieren. Für hochsubstituierte Vertreter sollte das aus den oben erörterten Gründen erst recht gelten. Die 0.0-Konformation 101 und 102 werden in Schema 6 in der Aufsicht gezeigt, wobei die Phasenbeziehungen 1,3 und 1,5 erkennbar sind. Die beiden denkbaren von 89 und 90 ausgehenden Conrotationen führen zu den Z-Konformationen 101 und 102 oder den E-Konformationen 103 und 104; nur die ersteren können in die disrotatorische 1,5-Cyclisierung zu den Pyrrolinen eintreten. Da sich das Schema 6 auf die Doppelrotationen beschränkt, gibt es hier keinen Übergang von 37 in 41, der immer mindestens eine Einfachrotation über eine 0.90-Trimethylen-Konformation erfordert.

Das stereochemische Resultat des Doppelrotations-Mechanismus ist das gleiche wie das des sigmatropen, nämlich trans-Pyrrolin 86 aus cis-Azomethin 37 und 85 aus 41. Vor dem sigmatropen Reaktionsweg hat er voraus, daß er unmittelbar an experimentelle Befunde der Cyclopropan-Ringöffnung (Lit. 11) anknüpft. Andererseits seien die Schwächen nicht verhehlt. Die Z-Konformation 101 kann mit ihrem 1-endo-Phenyl nicht mehr eben sein; in der von 89 zu 86

Schema 6

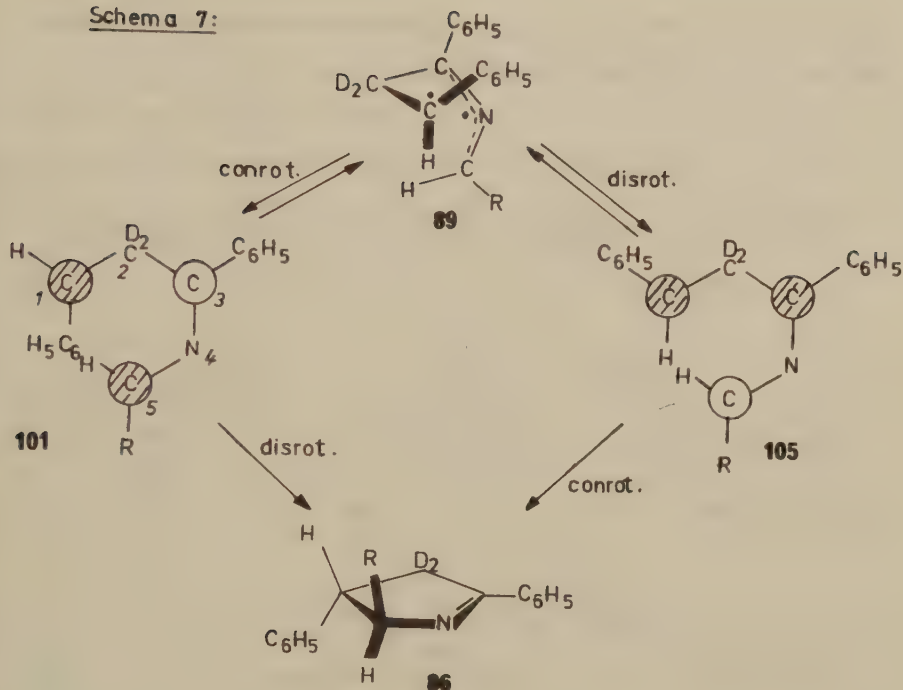
(R = 4-NO₂-C₆H₄)



führenden Folge von Conrotation und Disrotation müssen sich 1-C₆H₅ und 5-H auf der endo-Seite aneinander vorbeidrehen. Diese Operation sollte bei 102 mit 1- und 5-endo-H viel leichter erfolgen. Dennoch ist der Übergang 37 → 86 mit k_E (Zwischenstufe 101) 2.5mal rascher als 41 → 85 mit k_D über die Zwischenstufe 102. Das Argument verliert seine Schärfe, wenn man die Abneigung in Rechnung setzt, beim 1,5-Ringschluß ein cis-4,5-Diaryl-Pyrrolin zu bilden. An das Fehlen des 1,3,4-cis-Triphenyl-cyclopentens im Ringerweiterungsprodukt der 1,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropane (Lit. 27) sei wieder erinnert. Möglicherweise fließt angesichts der Aktivierungsschwelle 102 → 85 das Material wieder zurück nach 90 bzw. 41 und sucht von dort aus einen anderen Weg der Ringerweiterung.

Wenn nicht das antisymmetrische, sondern das symmetrische MO des O.O-Trimethylens energetisch begünstigt sein sollte, müßte der Übergang der 90.90- in die O.O-Konformation disrotatorisch erfolgen. Kombination des symmetrischen Trimethylen-MO mit dem Allyl-MO, das an den Termini unterschiedliche Vorzeichen besitzt, führt hier zu verschiedenen Phasenvorzeichen in 1,5-Stellung des Trimethylens. Der Ringschluß zum Fünfring muß deshalb conrotatorisch erfolgen. Der stereochemische Ablauf dieses Reaktionsweges ist von dem oben besprochenen nicht zu unterscheiden (Schema 7). Aus der 90.90-Konformation 89 entsteht durch Conrotation die Z-Konformation 101, die nur disrotatorisch zum trans-Pyrrolin 86 1,5-cyclisieren kann. Andererseits geht die Z-Konformation 105 aus 89 durch Disrotation hervor. 1,5-Ringschluß ist von 105 aus nur conrotatorisch möglich. Dabei entsteht ebenfalls das trans-Pyrrolin 86. Der sterische Ablauf der Ringerweiterung nach dem Doppelrotationsmechanismus ist somit unabhängig davon, ob das S- oder das A-MO des O.O-Trimethylens energetisch niedriger liegt.

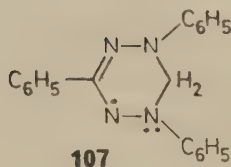
Schema 7:



f. Durch α -Effekt stabilisierte Trimethylene als Zwischenstufen

Dem aus der Ringöffnung des Vinylcyclopropans am C-3 entstehenden Radikal, das in der 90.90-Konformation noch eine schwache Bindung zum C-1 betätigt, bietet die benachbarte Doppelbindung die Möglichkeit der Allyl-Stabilisierung. Analog wurden bisher Aza-allyl-Radikale als Produkte der Ringöffnung der N-Cyclopropyl-azomethine formuliert. Eine 90°-Drehung um die 4,5-Bindungsachse - während der Cyclopropan-Ringöffnung oder anschließend an diese - führt bei den Azomethinen zu einem neuen Radikaltyp, einem durch Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar am Nachbaratom stabilisierten Radikal. Die Frage, ob die Stabilisierung eines solchen Radikals

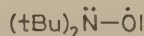
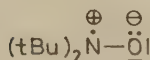
größer oder kleiner ist als die des Allyl-Radikals, muß mangels thermochemischer Daten offen bleiben.



108



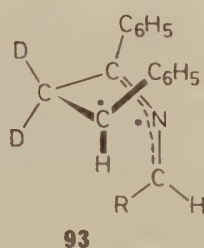
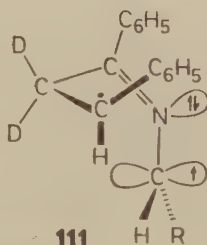
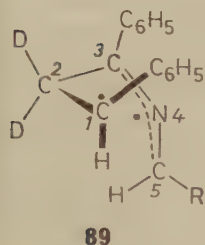
109



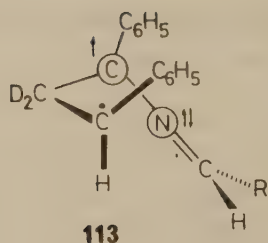
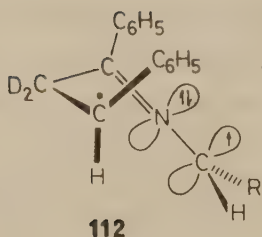
110

Das Hydrazylnitroxylradikal 106 von GOLDSCHMIDT, das Triphenyl-verdazyl 107 von KUHN, das Stickoxid 108 sowie das Di-tert.butyl-nitroxid 110 sind klassische Vertreter dieses Radikaltyps (Lit. 57), der häufig gar nicht mehr zur Dimerisierung befähigt ist. Die ESR-Spektren zeigen eine viel stärkere Verteilung der Spindichte, als es die Mesomerie mit einer zwitterionischen Grenzformel vermuten lassen würde. Die Bindungslänge des Stickoxids (1.15 Å) liegt zwischen den für $\text{N}=\text{O}$ (1.18 Å) und $\text{N}^+=\text{O}$ (1.06 Å) berechneten Werten. Ebenso ist die NO-Bindung von 110 mit 1.28 Å (Lit. 58) zu kurz für eine NO-Einfachbindung. Eine bessere Beschreibung bietet die MO-Theorie mit einer NN- bzw. NO-Doppelbindung in Hydrazylen und Nitroxiden und einem Elektron delokalisiert in

einem antibindenden Molekülorbital. 109 bietet eine solche Schreibweise für das NO; das Elektron im antibindenden Orbital vermindert natürlich die NO-Bindungsordnung unter den Wert 3. Die 5-Elektronen-Bindung für Stickoxid und 3-Elektronen-Bindungen für Hydrazyle und Nitroxide in der Schreibweise von LINNETT (Lit. 59) charakterisieren den gleichen Sachverhalt.



Im Radikal 111, das aus 89 durch 90° -Drehung um die 4,5-Achse hervorgeht, ist die Allyl-Resonanz erloschen; die CN-Doppelbindung des Pyrrolins ist bereits vorhanden. Einem 1,5-Ringschluß von 111, verbunden mit geeigneten Drehbewegungen, begegnen keine Schwierigkeiten seitens Orbitalkontrolle. Wendet man die Überlegungen über die 3-Elektronen-Bindung konsequent an, dann muß man Struktur 111 gegen 112 mit sp -hybridisiertem Stickstoff austauschen. Vermutlich ist die Struktur von 113 (die π -Orbitale stehen hier senkrecht auf der Zeichenebene), in der wir ein Elektron vom p_z -Orbital des Stickstoffs in das p_y -Orbital überführt haben, nur ein zweites Formelbild ein und derselben Spezies.

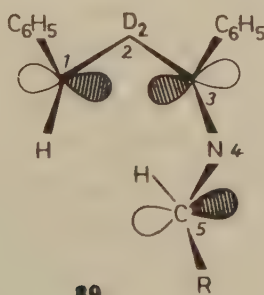


Es ist nicht erkennbar, daß der Radikaltyp 111-113 als Zwischenstufe den sterischen Ablauf der 1,5-Kombination entscheidend beeinflusst. Bedeutsam im Vergleich zum analogen All-Kohlenstoff-System ist aber, daß die Rotation innerhalb des Allyl-Radikals in 89 erleichtert sein sollte. Normalerweise erfordert diese Rotation, z.B. die der cis-Styryl- zu trans-Styryl-cyclopropanen über die Trimethylen-Stufe (Lit. 27), eine Aufhebung der Allyl-Mesomerie bei 90° -Drehwinkel. Beim Übergang 89 $\rightarrow$ 93 wird dagegen der Verlust an Allyl-Resonanz durch die Stabilisierung von 111 (bzw. 112) teilweise oder ganz ausgeglichen. Selbst die Möglichkeit, daß 111 unter dem Energieniveau der Allyl-Radikale 89 und 90 liegt, das ganze Material also in den Energietopf von 111 (und seinen Stereoisomeren) fällt, vermag ich nicht auszuschließen. Nehmen wir einmal an, 89 und 111 (bzw. 112) befänden sich auf gleichem Energieniveau. Dann wäre keine Barriere bei der 4,5-Rotation zu erwarten, wenn man eine $\cos^2 \alpha$ -Abnahme der Mesomerieenergie mit dem Verdrehungswinkel α zugrunde legt. $\cos^2 \alpha + \cos^2 (90^\circ - \alpha) = 1.0$ bedeutet, daß der Verlust an Allyl-Mesomerie bei Rotation 89 $\rightarrow$ 111 bei jedem Winkel α durch die Stabilisierungsenergie des Radikals mit α -Effekt ausgeglichen wird. Sinngemäß leitet man ab, daß auch bei unterschiedlichem Energieniveau von 89 und 111 die Potentialkurve keine Maxima zwischen 89 und 111

besitzt. Dieses Phänomen ist von Bedeutung für den Prozeß der 1,5-Kombination zum Pyrrolin, wie im folgenden Abschnitt gezeigt.

g. 1,5-Kombination der Zwischenstufe zum Pyrrolin

Die Kombination einfacher Alkylradikale erfolgt diffusionskontrolliert ohne nachweisbaren Aktivierungsbedarf. Sterische Faktoren können Aktivierungsbarrieren erzeugen; die Dimerisation des Triphenylmethyls erfordert $E_A = 7$ kcal/mol (Lit. 60), die Termination des Tri-tert.-butylmethyls gar 19 kcal/mol (Lit. 61). Die 1,5-Kombination der Trimethylene aus 37 und 41 bezieht sich auf Radikale vom Benzyl-Typ, deren Kombination normalerweise nur geringer Aktivierung bedarf.

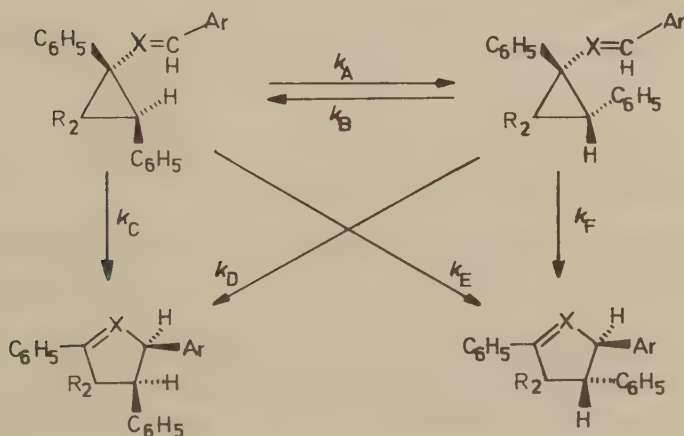


MULZER (Lit. 27) befaßte sich, wie schon mehrfach erwähnt, mit der Kinetik der Ringverweiterung des cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropans (95 und 96) zum trans-Triphenyl-cyclopenten (98); aus der Steady State-Behandlung leitete er ab, daß die freie Aktivierungsenergie der 1,5-Kombination um 2.4 kcal/mol höher liegt als die der 1,2-Rotation und um 0.5 kcal/mol höher als die des 1,3-Ringschlusses. Die Ursache des beachtlichen Aktivierungsbedarfs des 1,5-Ringschlusses liegt darin, daß

1. die schwache 1,3-Bindung gelöst werden muß, bevor die 1,5-Orbitalwechselwirkung beginnt. Das Allyl-Radikal hat im SOMO unterschiedliche Phasen an den Termini, so daß das C-1-Orbital nicht kontinuierlich in bindender Wechselwirkung vom C-3 nach C-5 hinübergleiten kann. Obige Formelschreibweise zeigt dies für unser 90.90-Trimethylen 89;
2. der Cyclopenten- bzw. Pyrrolin-Ring eine Spannung von 7 kcal/mol besitzt;
3. die Annäherung der Halborbitale an C-1 und C-5 einer gewissen, energie-verbrauchenden Verdrehung des Allylradikal-Systems bedarf, bevor die energie-liefernde bindende Wechselwirkung einsetzt.

Diese Schwächung der Allylmesomerie durch Torsion der 4,5-Bindung - das Molekülmodell verrät die Notwendigkeit dieser Torsion - ist bei der Schließung des Cyclopenten-Rings sowohl aus der 90.90- als auch aus der 0.0-Konformation erforderlich. Aus den im vorigen Absatz geschilderten Gründen kostet diese Drehung um die 4,5-Achse beim Aza-Analogen 89 weniger oder gar keine Energie. Mit einer 45°-Drehung in Richtung auf 111 wird eine für den 1,5-Ringschluß günstige Konformation erreicht. Vielleicht liegt hier die Ursache dafür, daß sich bei 37 und 41 die Ringerweiterung (k_E und k_F) etwas rascher vollzieht als die cis-trans-Isomerisierung (k_A und k_B), während dies bei den All-Kohlenstoff-Systemen 95 und 96 umgekehrt ist. Die Systeme sind nicht voll vergleichbar: 37 und 41 tragen 4-Nitro-phenyl am C-5, 95 und 96 dagegen Phenyl; das Solvens ist $CDCl_3$ im einen, Dekalin im anderen Fall. Dennoch wird der Vergleich nachstehend geführt, wobei MULZERs Daten für 95 und 96 auf 75°C extrapoliert wurden. Dennoch sei die Gegenüberstellung in Tab. 16 gewagt.

Tab. 16. Vergleich der RG-Konstanten von Tab. 15 bei 75°C mit den auf 75°C extrapolierten kinetischen Daten von cis- und trans-1,2-Diphenyl-1-trans-styryl-cyclopropan (95 und 96) nach MULZER (Lit. 27)



	X = N, R = D Ar = 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ (<u>37</u> , <u>41</u>)	X = CH, R = H Ar = C ₆ H ₅ (<u>95</u> , <u>96</u>)
k_A	$9.15 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$
k_B	$10.8 \cdot 10^{-5}$	$0.721 \cdot 10^{-5}$
k_C	$1.47 \cdot 10^{-5}$	0
k_D	$8.90 \cdot 10^{-5}$	0
k_E	$15.3 \cdot 10^{-5}$	$0.225 \cdot 10^{-5}$
k_F	$17.4 \cdot 10^{-5}$	$0.167 \cdot 10^{-5}$

Die Geschwindigkeitskonstanten der cis-trans-Isomerisierung sind bei den Azomethinen 9- bzw. 15mal größer als bei den trans-Styryl-cyclopropanen; im Unterschied dieser Faktoren steckt die unterschiedliche Gleichgewichtslage. Die Ringerweiterungen mit k_E und k_F (Schema 2) sind in der Reihe der N-Analoga gar 68- bzw. 104mal größer als im All-Kohlenstoff-System. Möglicherweise sind fehlende Rotationsbarrieren im N-System für diese Beschleunigung verantwortlich.

h. Zusammenspiel mehrerer Mechanismen

Die Resultate der Tab. 15 sind nicht im Rahmen eines mechanistischen Weges zu interpretieren. Die Tab. 17 verknüpft die Mechanismen mit dem sterischen Ablauf der Bildung der Pyrroline 85 und 86 aus den Azomethinen 37 und 41. Bezüglich der relativen Geschwindigkeit von 1,3- und 1,5-Ringschluß sind Aussagen, die über diejenigen des vorausgehenden Abschnitts hinausgehen, nicht möglich.

In Tab. 17 wurde darauf verzichtet, außer M_4 weitere Reaktionswege von syn-konfigurierten CN-Doppelbindungen starten zu lassen; diese Möglichkeit erscheint mir zu unwahrscheinlich. Die derzeit beste Erklärung bietet m.E. das Nebeneinanderlaufen von M_1 oder M_3 mit M_5 . Da M_3 eine Vielheit von Wegen bedeutet und M_1 und M_2 als Grenzfälle einschließt, kann man schwer prozentual auf Mechanismen mit Einfach- und Doppelrotation aufschlüsseln.

Tab. 17. Sterischer Ablauf der Ringerweiterung von 37 und 41 im Lichte verschiedener Mechanismen; zur Definition von k_A bis k_F vgl. Schema 2

M_1 Einfachrotation der 90.90-Zwischenstufen, die aus s-cis, anti-Konformationen von 37 und 41 entstehen; 1,2-Rotation ist viel rascher als 1,5-Cyclisierung. Es gilt

$$k_C : k_E = k_D : k_F$$

37 und 41 sollten 85 und 86 in gleichem Verhältnis liefern, das ± 1 sein kann.

M_2 Wie M_1 , aber 1,2-Einfachrotation sehr langsam im Vergleich zu 1,5-Cyclisierung.

$$k_E = k_D = 0$$

Es entsteht cis-Pyrrolin 85 aus cis-Azomethin' 37 und vice versa.

M_3 Im Zwischengebiet vergleichbarer Größenordnung von 1,2-Rotation und 1,5-Cyclisierung, also zwischen den Extremen M_1 und M_2 , gilt

$$k_C : k_E > k_D : k_F$$

Dies bedeutet, daß aus dem cis-Azomethin ein Pyrrolingemisch hervorgeht, das reicher am cis-Isomeren ist als dasjenige, das aus dem trans-Azomethin gebildet wird.

M_4 Einfachrotationen der 90.90-Zwischenstufen aus s-cis, syn-Konformationen von 37 und 41; 1,2-Rotation rascher oder langsamer als 1,5-Cyclisierung.

$$k_C : k_E \leq k_D : k_F$$

M_5 Conrotatorische (disrotatorische) Doppelrotation und anschließende disrotatorische (conrotatorische) Cyclisierung der 0.0-Zwischenstufen; s-cis, anti-37 - 41 als Ausgangsstufen

$$k_C = k_F = 0$$

M_6 Orbitalsymmetrie-erlaubte, sigmatrope Umlagerung (suprafacial mit Inversion oder antarafacial mit Retention)

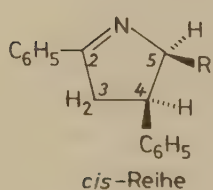
$$k_C = k_F = 0$$

Der sterische Ablauf ist der gleiche wie bei $M_{..}$.

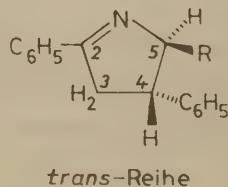
C. N-Alkyliden-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und ihre [3,3-D₂]-Derivate

1. Ringerweiterung zu Pyrrolinen

Beim Erhitzen in Chlorbenzol auf 120°C gehen die Azomethine 42, 43 und 46, 47 bzw. ihre [3,3-D₂]-Derivate 44, 45 und 48, 49 die Ringerweiterung zu 1-Pyrrolinen ein. Wie aus den N-Aryliden-Derivaten entsteht der Heterocyclus in zwei diastereomeren Formen. Im NMR-Spektrum der Umlagerungs-Rohprodukte waren keine Nebenprodukte nachweisbar. Die Bezeichnung cis und trans bezieht sich auf die relative Stellung der 4- und 5-H in den Pyrrolinen 114-121.



3,3-D ₂	3,3-H ₂	R	3,3-H ₂	3,3-D ₂
114	115	CH(CH ₃) ₂	116	117
118	119	C(CH ₃) ₃	120	121



Durch präparative Schichtchromatographie wurden die Pyrroline 115, 116 und 119, 120 getrennt und durch Destillation im Hochvakuum analysenrein erhalten. Eine Trennung der deuterierten Paare 114/117 und 118/121 gelang nicht, da an Kieselgel H,D-Austausch eintrat. Die Pyrroline 115 und 116 wurden von PANKE getrennt und charakterisiert (Lit. 43).

Eine provisorische Strukturzuordnung wurde aufgrund der NMR-Spektren getroffen. In Abb. 14 und 15 mit den NMR-Spektren von 119 und 120 erscheinen die Singulets der tert.-Butyl-Gruppe bei höchstem Feld. In 119 stehen die tert.-Butyl-H cis zu einem vic. Phenylrest und erscheinen deshalb bei höherem Feld als in 120.

Das 4-H ist wegen der Kopplung mit 3-H₂ und 5-H in 119 und 120 zum Multipllett aufgespalten. In 119 ist 4-H einer trans-vic. tert.-Butyl-Gruppe benachbart und ist zu tieferem Feld verschoben als in 120.

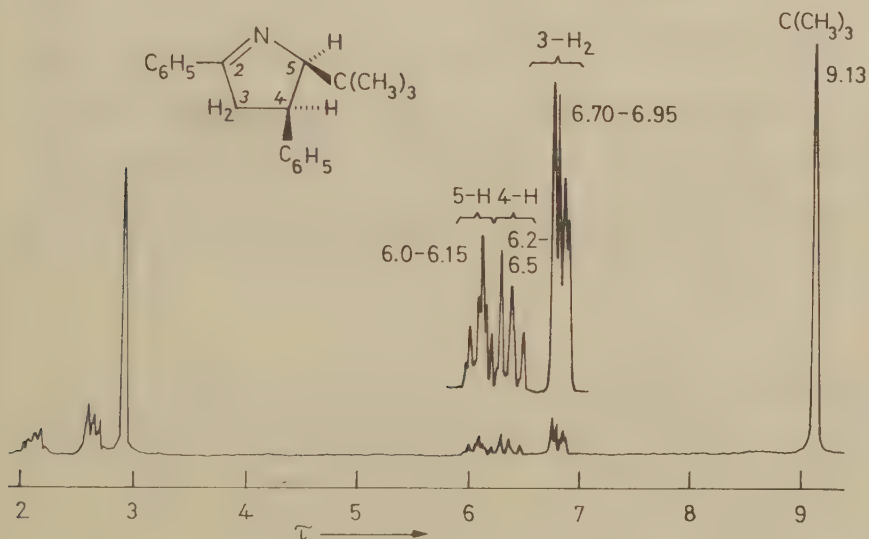


Abb. 14. ¹H-NMR-Spektrum von 2,4r-Diphenyl-5c-tert.-butyl-1-pyrrolin (119) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

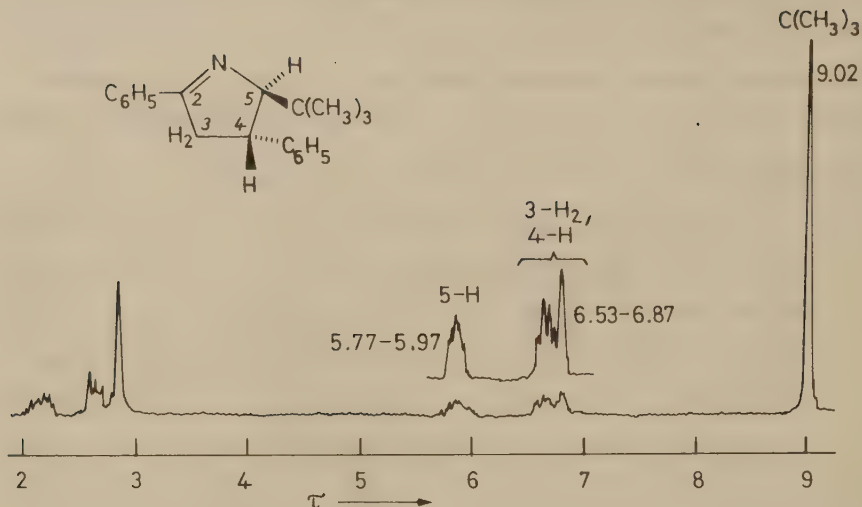


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektrum von 2,4r-Diphenyl-5t-tert.-butyl-1-pyrrolin (120) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

In 4-gliedrigen Ringen übt trans-vic. tert.-Butyl eine stärkere Tieffeldverschiebung aus als cis-vic. tert.-Butyl (Lit. 62). Gegen die getroffene Zuordnung spricht die chemische Verschiebung des 5-H. 5-H absorbiert in 119 und 120 bei tiefstem Feld. Sein Signal erscheint wegen der vic. Kopplung mit 4-H und der Homoallyl-Kopplung mit 3-H₂ als Multiplett. Im cis-Pyrrolin 119 ist 5-H um ca. 0.2 ppm zu höherem Feld verschoben als im trans-Pyrrolin 120, obwohl in 119 dem 5-H eine trans-vic. Phenylgruppe benachbart ist. In ungesättigten 5-gliedrigen Ringen übt trans-vic. Phenyl normalerweise eine um 0.4 ppm stärkere Tieffeldverschiebung eines Ringprotons als cis-vic. Phenyl (Lit. 63).

Was berechtigt eigentlich zu der Annahme, daß das 5-H wirklich immer bei tieferem Feld absorbiert als 4-H? In der Tat enthält die getroffene Zuordnung ein gewisses Maß an Willkür. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß der tieffeld-verschiebende Einfluß des benachbarten Stickstoffs den der Substituenten übersteigt. Das C-4 des Pyrrolinrings trägt noch eine Phenylgruppe. Bei 2-Pyrazolinen und 2-Isoxazolinen verschiebt Phenyl das Signal eines am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Ring-H um -1.25 bis -1.42 ppm; Alkyl verschiebt das Ring-H nur um -0.3 bis -0.5 ppm (Lit. 63). Es ist durchaus denkbar, daß in einem Pyrrolin, wenn nicht sogar in beiden, das 4-H bei tieferem Feld erscheint als das 5-H.

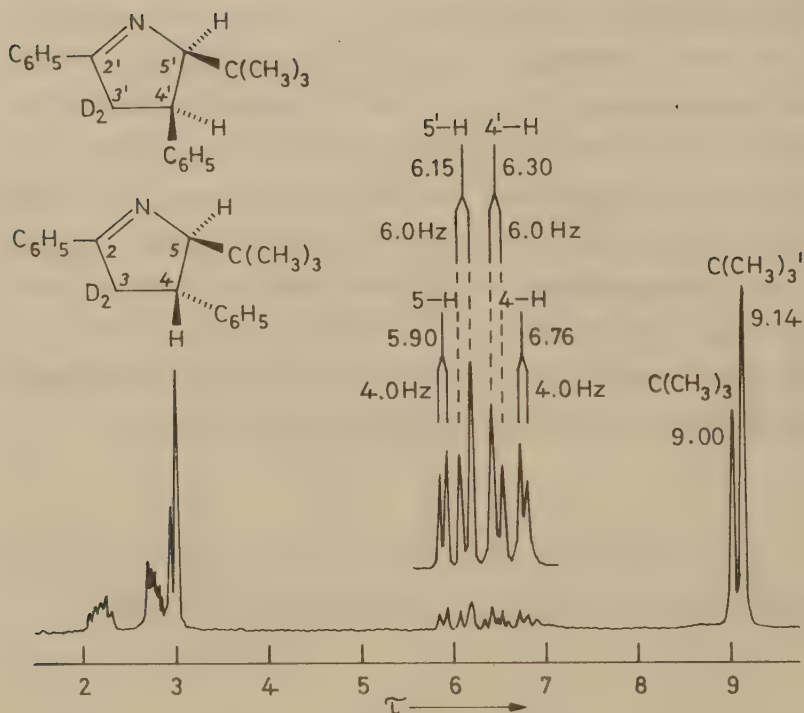


Abb. 16. ^1H -NMR-Spektrum von $[3,3\text{-D}_2]2,4\text{r-Diphenyl-5c-tert.-butyl-1-pyrrolin}$ (118) und $[3,3\text{-D}_2]2,4\text{r-Diphenyl-5t-tert.-butyl-1-pyrrolin}$ (121) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Im NMR-Spektrum der deuterierten Pyrrolidine 118 und 121 sind die 3- H_2 -Signale verschwunden (Abb. 16). Für 4-H und 5-H (wieder wurde willkürlich angenommen, daß 5-H bei tieferem Feld erscheint als 4-H) erscheint jeweils ein AB-System mit $J = 4.0\text{ Hz}$ für die trans-Verbindung 121 und $J = 6.0\text{ Hz}$ für die cis-Verbindung 118. Tatsächlich erwartet man aufgrund der KARPLUS-Regel für die cis-

ständigen Ringprotonen eine größere Kopplungskonstante als für die trans-ständigen (Lit. 64, 65). Für zahlreiche 2-Isoxazoline und 2-Pyrazoline fand man stets $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$, obwohl die Unterschiede häufig klein waren (Lit. 63). Bei gesättigten 5-gliedrigen Ringen gilt übrigens $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ nicht mehr (Lit. 66).

Neben dem Kriterium der chemischen Verschiebung der tert.-Butyl-H in 119 und 120 spricht somit die Größe der vic. Kopplungskonstanten für die getroffene Strukturzuordnung. Durch Untersuchungen mit Shift-Reagentien sollte sich auch die Frage beantworten lassen, ob das 4- oder das 5-H bei tieferem Feld erscheint. Bis dahin seien die Zuweisungen von 4- und 5-H in den Abb. 14-16 mit Vorbehalt getroffen.

Noch schwieriger gestaltet sich die Zuordnung bei den Pyrrolinen der Isopropyl-Reihe 114-117. Die Spektren sind komplizierter; selbst aus den Spektren der Gemische der deuterierten Verbindungen 114 und 117 lassen sich keine Kopplungskonstanten entnehmen. Da der Isopropyl-Rest an einem Asymmetriezentrum steht, befinden sich die Methylgruppen in unterschiedlicher Umgebung und sind anisochron; man beobachtet zwei Dubletts. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Methylsignale beträgt in einem der Pyrroline 0.32 ppm, im zweiten 0.03 ppm. Der Verbindung mit dem größeren $\Delta\tau$ ordnen wir die cis-Konfiguration 115 zu, da hier die Beweglichkeit der Isopropylgruppe stärker eingeschränkt sein sollte als im trans-Pyrrolin 116, was in stärkerem Maß zur Fixierung einer Vorzugskonformation führt.

Eine weitere Stütze der Zuordnung ergibt sich aus der relativen

chemischen Verschiebung des Isopropyl-CH. In 115 befindet es sich neben einem cis-vic. Phenyl und ist um ca. 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben. Für 4- und 5-H läßt sich wie oben keine sichere Zuordnung treffen. In 116 beobachtet man bei τ 5.6-6.0 ein 1-Protonen-Multiplett, bei dem nicht entschieden werden kann, ob es sich um das 4- oder 5-H-Signal handelt. In 115 liegen die Multipletts der 4- und 5-H schlecht getrennt nebeneinander, wobei dasjenige bei tieferem Feld gegenüber dem erwähnten 1-Protonen-Multiplett in 116 um ca. 0.3 ppm zu höherem τ -Wert verschoben ist. Auch hier muß die endgültige Strukturzuordnung von den Untersuchungen mit Shift-Reagentien abhängig gemacht werden.

2. Sterischer Ablauf und Reaktionsmechanismus

Anhand der NMR-Spektren der Thermolyse-Rohprodukte war eine Bestimmung der cis-trans-Pyrrolin-Verhältnisse möglich. Die erwähnten 1-Protonen-Signale von 115/116 und 114/117 wurden ausgeschnitten und gewogen und so das Isomerenverhältnis bestimmt. Ich bin mir der Ungenauigkeit dieser Bestimmungsmethode bewußt. PANKE (Lit. 43) ermittelte die cis-trans-Verhältnisse 115:116 auf folgende Weise. Er bestimmte die Differenz der zu erwartenden und der tatsächlichen Größe des 1-Protonen-Multipletts in 116. Bezugssignale waren die 4 Signale der Isopropyl-CH₃. Die Übereinstimmung der nach diesen beiden Methoden ermittelten Verhältnisse war befriedigend.

Bei den tert.-Butyl-Pyrrolinen ließ sich das Verhältnis mit Hilfe der Peakhöhen der tert.-Butyl-H-Signale sehr genau ermitteln (Tab. 18). Unterschiede bei 3-H₂- und 3-D₂-Verbindungen gehen wohl nicht auf sekundäre kinetische Isotopeneffekte zurück, sondern demonstrieren lediglich die Fehlerstreuung.

Vergleicht man den sterischen Ablauf bei den N-Alkyliden-cyclopropylaminen (Tab. 18) mit denen der N-Aryliden-Derivate (Tab. 13), ergibt sich ein nur wenig abweichendes Bild. Es entsteht mehr trans-Pyrrolin aus cis-Azomethin, während im Thermolysegemisch der trans-Azomethine das cis-Pyrrolin geringfügig überwiegt. Addiert man die aus cis- und trans-Azomethin entstehenden Anteile an cis- und trans-Pyrrolin, ergeben sich cis,trans-Verhältnisse von 79 : 121 bis 90 : 110; bei den N-Aryliden-cyclopropylaminen der Tab. 13 lagen die cis-trans-Pyrrolin-Verhältnisse zwischen 40 : 160 und 48 : 152. Die cis-Pyrroline werden jetzt zwar in größerem Umfang gebildet, doch bleiben die trans-Pyrroline die Hauptprodukte.

Tab. 10. Isomerenverhältnisse der 1-Pyrroline bei der Thermolyse der Azomethine 42-49 bei 120°C in Chlorbenzol

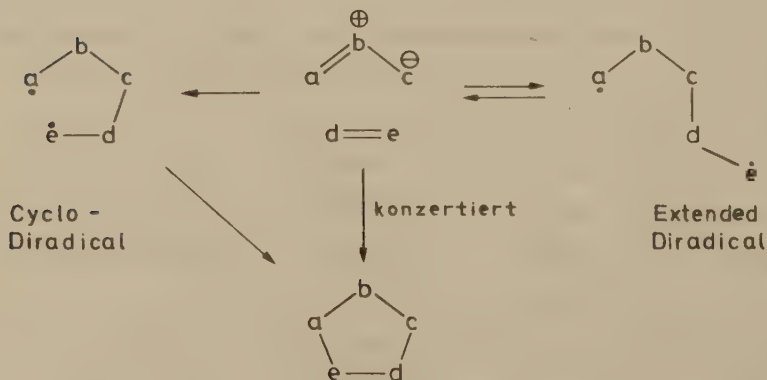
Formel-Nr.	Konfiguration	R	<u>cis</u> : <u>trans</u> -Pyrrolin
<u>42</u>	cis	CH(CH ₃) ₂	24 : 76
<u>46</u>	trans	CH(CH ₃) ₂	55 : 45
<u>44</u>	cis	CH(CH ₃) ₂	26 : 74
<u>48</u>	trans	CH(CH ₃) ₂	55 : 45
<u>43</u>	cis	C(CH ₃) ₃	29 : 71
<u>47</u>	trans	C(CH ₃) ₃	61 : 39
<u>45</u>	cis	C(CH ₃) ₃	29 : 71
<u>49</u>	trans	C(CH ₃) ₃	60 : 40

Auf der Basis der getroffenen (unsicheren) Zuordnung kann man die Resultate im Rahmen der im vorigen Kapitel bei den N-Aryliden-Derivaten diskutierten Mechanismen interpretieren; die umgekehrte Zuordnung würde zu einem nicht verständlichen Vorzug der cis-Pyrroline führen. Auch hier lassen sich die Resultate der Tab. 18 nicht mit einem mechanistischen Weg deuten (Tab. 17). Wieder erscheint mir ein Nebeneinander von M_3 und M_5 als beste Erklärung für den beobachteten sterischen Ablauf.

D. Zur Diradikal-Hypothese der 1,3-Dipolaren Cycloaddition

1. Das FIRESTONE-Konzept

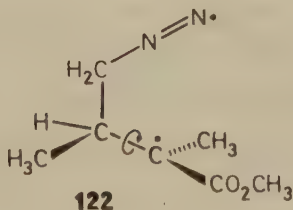
In mehreren Veröffentlichungen stellte FIRESTONE einen zweistufig-diradikalischen Mechanismus der 1,3-Dipolaren Cycloaddition (Lit. 67-69) dem weitgehend akzeptierten, durch zahlreiche Argumente (Lit. 34, 70) gestützten Mehrzentren-Mechanismus gegenüber.



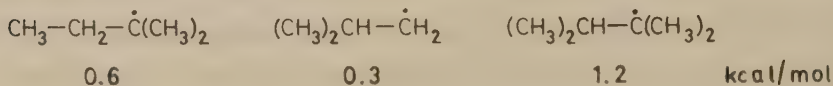
Die bei der Cycloaddition von 1,3-Dipolen mit cis-trans-isomeren Dipolarophilen beobachtete Stereospezifität zwang FIRESTONE zu der Annahme, daß die Aktivierungsbarrieren für die Rotation um die Einfachbindungen d-e und c-d im Diradikal größer sind als die für den Ringschluß oder für die Rückdissoziation zu Dipol und Dipolarophil. Danach ist nicht jeder Zusammenstoß von Dipol und Dipolarophil erfolgreich. Cyclisierung kann nur erfolgen, wenn das "cyclo-diradical" erreicht wird. Alle anderen Diradikal-Konformationen können nicht cyclisieren, sondern wären erst nach Rotation zum Ringschluß fähig. Kern der FIRESTONEschen Hypothese ist, daß diese Rotation nicht erfolgt, sondern statt dessen Dissoziation zum Ausgangsmaterial.

FIRESTONEs artifizielles Konzept blieb nicht unwidersprochen. HUISGEN (Lit. 71) erhob dagegen u.a. folgende Einwände:

- a. Die Bildung des Diradikals erfordert nach thermochemischen Berechnungen mehr Energie als die für Cycloadditionen experimentell bestimmte Aktivierungsenergie.
- b. Die Stereospezifität der Diazomethan-Addition an Angelikasäuremethylester beträgt 99.8 % (Lit. 72). Das würde in der hypothetischen Zwischenstufe 122 einer gegenüber der Rotation um mehr als 3.4 kcal/mol kleineren freien Energie der Cyclisierung entsprechen.



Die bekannten Rotationsschwellen bei Alkylradikalen (Lit. 73) erreichen aber diese Größenordnung nicht:

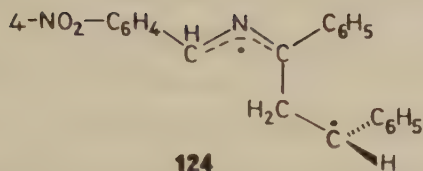


- c. Diazo-Radikale des Typs 122 spalten spontan Stickstoff ab.
- d. Bei Radikalreaktionen wird häufig H-Abstraktion beobachtet. Das ist bei der 1,3-Dipolaren Cycloaddition nicht der Fall.
- e. Cycloadditionen, bei denen diradikalische Zwischenstufen gesichert sind, verlaufen nicht stereospezifisch (Lit. 74-76).
- f. Radikalkombinationen sind nicht immer frei von Aktivierungsbarrieren. Die Schwelle für die Dimerisation des Triphenylmethyl-Radikals, die nach ESR-Messungen 7 kcal/mol beträgt (Lit. 60), wurde schon oben erwähnt. In jüngerer Zeit wurden für eine Reihe von Diradikalen endliche Kombinationsbarrieren postuliert (Lit. 77).

Ein weiteres gewichtiges Argument wäre die unabhängige Darstellung eines FIRESTONE-Diradikals und der Nachweis, daß sich dieses anders verhält als vorgesehen.

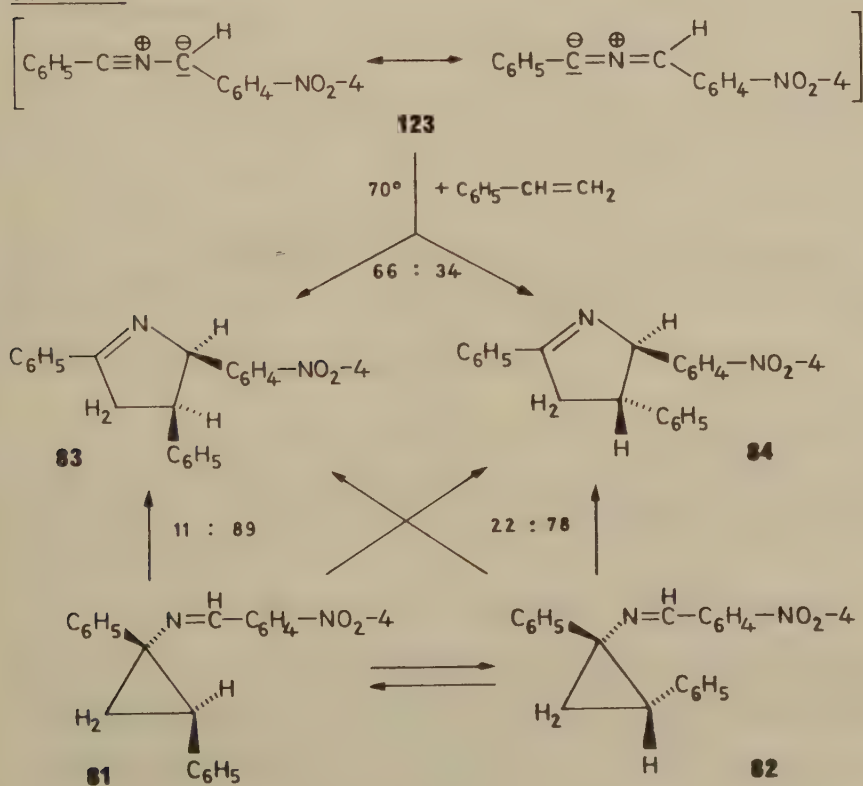
2. Konkurrenz von Styrol und Methylacrylat um Benzonitril-(4-nitrobenzylid)

Bei der Addition von Benzonitril-(4-nitro-benzylid) 123 an Styrol bei 20°C wurden im Münchner Laboratorium die gleichen epimeren 1-Pyrroline 83 und 84 erhalten wie bei der thermischen Ringerweiterung der Azomethine 81 und 82, allerdings in einem anderen Verhältnis (Lit. 30, Schema 7).



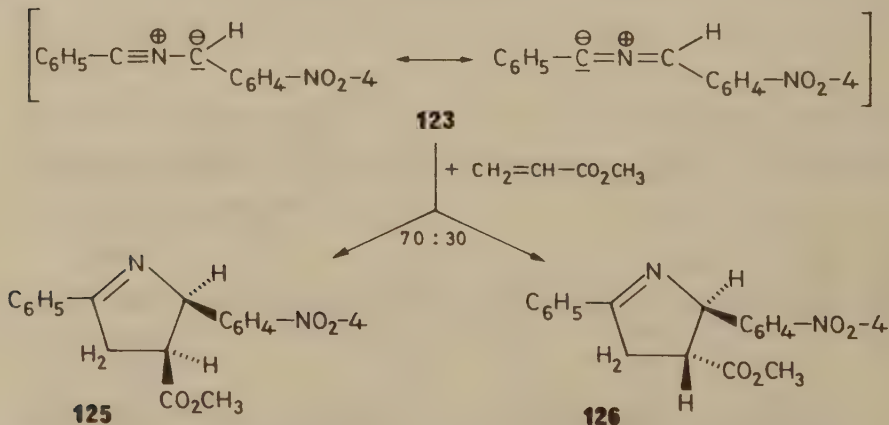
Das bei der Cycloaddition nach FIRESTONE zu erwartende Diradikal 124 ist durch Homolyse der 1,2-Bindung in den Azomethinen 81 und 82 unabhängig zugänglich.

Schema 8



Nach FIRESTONE soll 124 rasch zu Dipol und Dipolarophil dissoziieren; bei der Thermolyse von 81 und 82 sollen das Nitril-ylid 123 und Styrol gebildet werden, die natürlich erneut in die Reaktion zurückkehren können. Ich bemühte mich daher, ein Dipolarophil zu finden, das gegenüber 123 wesentlich reaktiver als Styrol ist und dessen Addukte mit 123 auch in geringer Konzentration neben 83 und 84 nachweisbar sind. Sollte bei der Thermolyse tatsächlich das Nitril-ylid 123 auftreten, so müßte es bevorzugt mit dem reaktiveren Dipolarophil reagieren.

Als geeignetes Dipolarophil, das die beiden oben genannten Voraussetzungen erfüllt, erwies sich Methylacrylat. Addition von 123 an Methylacrylat führt in 82-proz. Ausbeute zu einem 70:30-Gemisch der 1-Pyrroline 125 und 126 (Lit. 78).



Zur Ermittlung der Konkurrenzkonstanten wurde das in situ erzeugte Nitril-ylid 123 mit je 10 Äquivalenten Styrol und Methylacrylat im Gemisch umgesetzt. Die NMR-Analyse des Produktgemischs zeigte ausschließlich die Acrylester-Addukte 125 und 126 (74 % im 67:33-

Verhältnis); die Ausbeute wurde mit 2-Methyl-naphthalin als Standard, das cis-trans-Verhältnis anhand der Estersignale bestimmt.

Das NMR-Spektrum ergab keinen Hinweis auf die Styrol-Addukte. Das 5-H-Signal des trans-Pyrrolins 84 sollte getrennt von den 5-H-Signalen der Acrylester-Addukte bei höherem Feld erscheinen, war aber auch bei maximaler Verstärkung nicht zu erkennen. Nimmt man eine Nachweisgrenze von 5 % an, so beträgt die Konkurrenzkonstante für die Cycloaddition von 123 an Methylacrylat und Styrol mindestens 20.

3. Existiert eine gemeinsame Zwischenstufe für Cycloaddition und Ringerweiterung?

Die Azomethine 81 und 82 wurden unter Stickstoff 15 Std. in Methylacrylat als Lösungsmittel auf 70°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte neben den Signalen der Ringerweiterungsprodukte 83 und 84 ein CH₃O-Signal, das zunächst im Verdacht stand, vom trans-Acrylester-Addukt herzuführen. Das entsprechende Signal des cis-Addukts 125 war nicht nachzuweisen.

Ist das beobachtete Signal tatsächlich das des trans-Acrylester-Addukts 126? Drei Beobachtungen sprechen dagegen:

a. Das Signal erscheint bei etwas höherem Feld als bei reinem 126.

b. Beim Digerieren des Rohprodukts mit kaltem Äthanol hinterbleibt eine geringe Menge eines zähen, gummiartigen Rückstands. Nach Filtrieren und Abziehen des Äthanol ist das CH₃O-Signal im NMR-Spektrum verschwunden. Sonst ist das Spektrum unverändert.

c. Das Verhältnis der 5-H von 83 und 84 ist nach der Äthanol-Behandlung unverändert. Das 5-H von 126 besitzt die gleiche chemische Verschiebung wie das cis-Pyrrolin 83.

Beim Nebenprodukt muß es sich um polymeren Acrylester und nicht um das Acrylester-Addukt 126 handeln. Ich überzeugte mich davon, daß die Polymerisation des Acrylesters nicht durch das Trimethylen-Diradikal ausgelöst wird. Erhitzte man den Acrylester ohne Azomethin unter den gleichen Bedingungen, so beobachtete man fast vollständige Polymerisation. Offenbar wird die Polymerisation durch die Nitro-phenyl-Gruppen der Azomethine und Pyrroline unterdrückt.

Der sterische Ablauf der Ringerweiterung von 81 und 82 ist in Benzol und Methylacrylat bei 70°C, wie Tab. 14 zeigt, praktisch gleich. In Methylacrylat werden die Pyrroline 83 und 84 ausgehend vom cis-Azomethin im 11:89-Verhältnis gebildet, ausgehend vom trans-Azomethin im 23:77-Verhältnis. Die Cycloaddition des Nitril-ylids 123 wurde, um gleiche Bedingungen zu schaffen, bei 70°C wiederholt und lieferte 83 und 84 im 66:34-Verhältnis.

Damit sprechen folgende Fakten gegen ein Diradikal als Zwischenstufe dieser 1,3-Dipolaren Cycloaddition:

- a. Eine Dissoziation des durch Thermolyse der Azomethine 81 und 82 zugänglichen Diradikals 124 in Nitril-ylid 123 und Styrol läßt sich nicht nachweisen.
- b. Der sterische Ablauf der Ringerweiterung ist verschieden von dem der Cycloaddition. Während bei der Ringerweiterung das trans-Pyrrolin 84 überwiegt (Tab. 14), wird bei der Cycloaddition des Nitril-ylids das cis-Pyrrolin bevorzugt gebildet.
- c. Die Diradikale, die bei der Thermolyse der Azomethine 81 und 82 gebildet werden, rekombinieren zum Drei- und zum Fünfring mit ähnlicher Geschwindigkeit. Obwohl die Azomethine bei 20°C stabil sind, wurden sie nicht unter den Bedingungen der Cycloaddition beobachtet.

E. N-Aryliden-(1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamine)

1. Präparative Untersuchung

Die Azomethine der 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin-Reihe 127-129 gehen bereits bei 50°C in Cyclohexan glatt die Ringerweiterung zu den 1-Pyrrolinen 130-132 ein (Lit. 31).



R

<u>127</u>	C ₆ H ₅	<u>130</u>
<u>128</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4	<u>131</u>
<u>129</u>	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -4	<u>132</u>
<u>54</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -4	<u>56</u>
<u>55</u>	9-Anthryl	<u>57</u>

54 lagert sich bereits bei Raumtemperatur um und konnte nur unter 0°C dargestellt werden. Beim Versuch, 55 aus Anthracen-9-aldehyd und 53 zu bereiten, wurde ausschließlich das 1-Pyrrolin 57 isoliert.

Die NMR-Spektren von 56 (Abb. 17) und 57 sind denen der 1-Pyrroline 130-132 (Lit. 31) sowie denen der 4,4,5-Triaryl-1-pyrroline 73-76 sehr ähnlich. Das AB-System der 3-Protonen von 56 mit J = 17 Hz und das Singulett des 5-H sind durch Homoallyl-Kopplung aufgespalten. Die Thermolyse-Rohprodukte zeigten keine Signale von Nebenprodukten. Die Umlagerung verlief einheitlich.

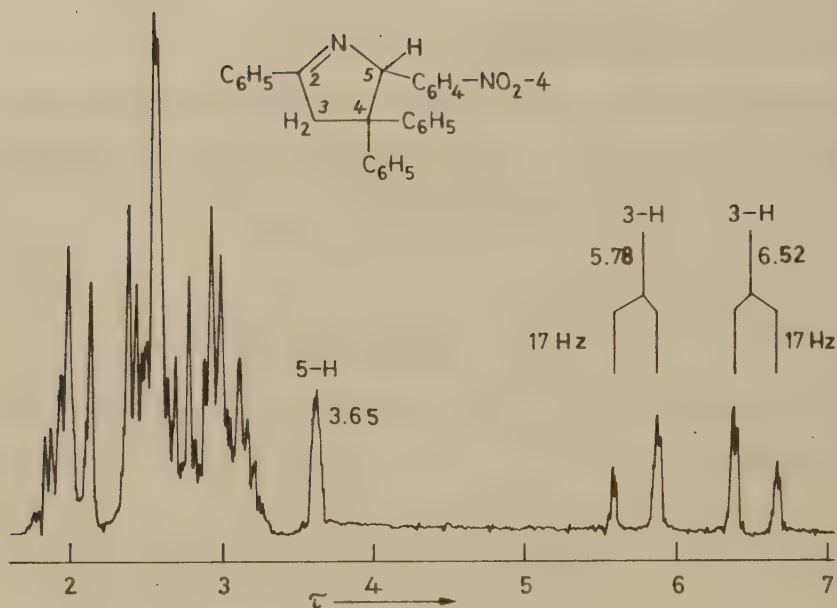


Abb. 17. ^1H -NMR-Spektrum von 5-(4-Nitro-phenyl)-2,4,4-triphenyl-1-pyrrolin (56) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

In Tab. 19 sind die UV-spektroskopischen Daten der Azomethine 54 und 127-129 sowie der 1-Pyrroline 56 und 130-132 zusammengestellt. Man beobachtet hier nur eine geringe Abnahme der Extinktion beim Ringschluß, da der Konjugationsverlust von Aryl-Rest und CN-Doppelbindung beim Übergang des Dreirings in den Fünfring durch den Konjugationsgewinn des 2-Phenyl-Restes mit der CN-Doppelbindung im 1-Pyrrolin ausgeglichen wird. Die Absorptionsmaxima werden im Zuge der Pyrrolin-Bildung hypsochrom verschoben.

Tab. 19. Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionsmaxima der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine) 54, 127-129 und der 5-Aryl-2,4,4-triphenyl-1-pyrroline 56, 130-132 in Cyclohexan

R	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	Formel-Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
C_6H_5	<u>127</u>	262	18 000	<u>130</u>	248	16 600
$C_6H_4-OCH_3-4$	<u>128</u>	275	19 400	<u>131</u>	244	14 000
$C_6H_4-N(CH_3)_2-4$	<u>129</u>	321	24 100	<u>132</u>	250	20 500
$C_6H_4-NO_2-4$	<u>54</u>	313 ^b	a	<u>56</u>	255	20 800 ^b
a als Rohprodukt gemessen						
b in Dekalin						

2. Kinetische Messungen

Als Beiträge zur Klärung des Mechanismus ermittelte ich die Aktivierungsparameter der Ringerweiterung und verfolgte den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Studium der Substituenteneffekte sollte Aussagen über das Ausmaß der Ladungstrennung im Zuge der Ringerweiterung gestatten. Die Racemisierung war nicht meßbar, da die Darstellung des opt. aktiven Azomethins nicht gelang. Zwar konnte die 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure in ihre Antipoden getrennt werden (Lit. 27, 31); während des CURTIUS-Abbaus trat jedoch, wie CAMELLIA beobachtete, Racemisierung ein (Lit. 31).

a) Aktivierungsparameter

Abb. 18 zeigt die UV-Spektren von 127 und 130. Verläuft die Ring-
erweiterung spektroskopisch rein, so erwartet man eine Abnahme der
bei 272,5 nm gemessenen Extinktion etwa um den Faktor 5. Daß die
für 130 berechnete Extinktion nach Ablauf der Ringerweiterung er-
reicht wurde, zeigt, wie sauber die Reaktion abläuft.

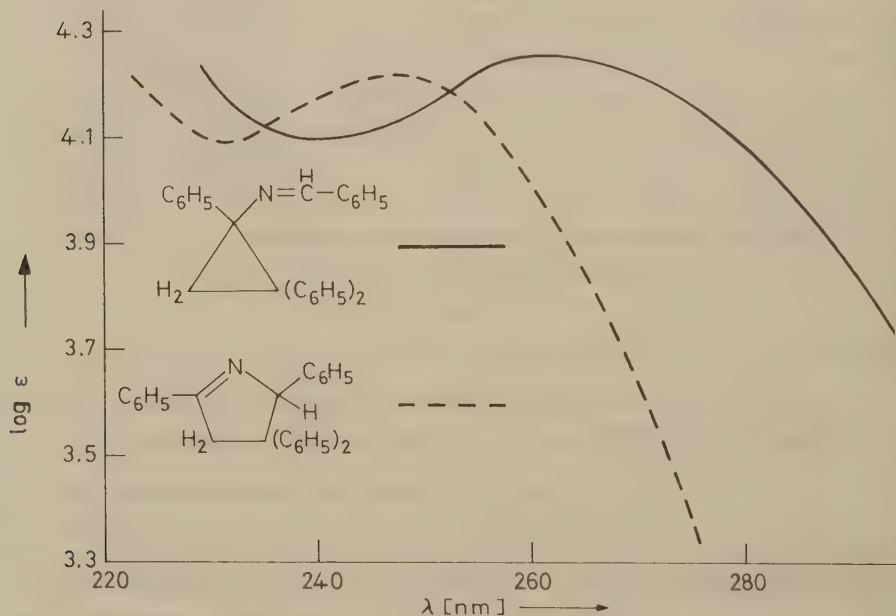


Abb. 18. UV-Absorption von N-Benzyliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopro-
pylamin) (127) und 2,4,4,5-Tetraphenyl-1-pyrrolin (130)
in Dekalin

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Ringerweite-
rung wurden mit Gl. (1) graphisch bestimmt (Abb. 19). Aus den RG-
Konstanten bei fünf verschiedenen Temperaturen (Tab. 20) erhielt

man die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING wie oben mit dem Programm ARRHEY. Der Berechnung wurde eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ in den RG-Konstanten und $\pm 0.3^\circ\text{C}$ bei den angegebenen Temperaturen zugrunde gelegt.

Tab. 20. UV-spektroskopische Ermittlung der RG-Konstanten und Aktivierungsparameter für die Umlagerung 127 $\rightarrow$ 130 in Dekalin

Temperatur $^\circ\text{C}$	$10^5 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Halbwertszeit (min)	Messung bis % Umsatz	
40.3	7.1	162	82	
45.0	12.4	93	86	
49.3	23.1	50	84	
54.8	39.7	29	88	
59.3	72.1	16	86	
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ bei 100°C (kcal/mol)
24.7	13.0	24.0	-1.0	24.4
± 1.0	± 0.6	± 0.9	± 2.8	

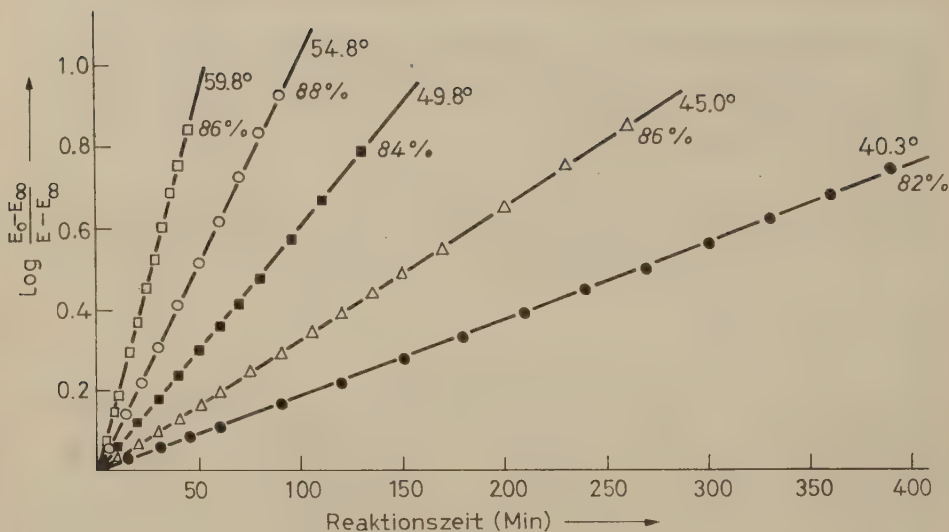


Abb. 19. Kinetik der Ringerweiterung 127 $\rightarrow$ 130 in Dekalin bei verschiedenen Temperaturen (UV-Messungen). Die Prozentzahlen beziehen sich auf den Umsatz beim letzten Meßpunkt.

b) Variation des N-Aryliden-Restes

Auf gleiche Weise wurden die Ringerweiterungskonstanten von 127-129 unter Standardbedingungen UV-spektrophotometrisch verglichen (Tab. 21). Die experimentellen E_∞ -Werte entsprachen den für die Pyrroline 130-132 berechneten.

Tab. 21. RG-Konstanten der Ringerweiterung der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)

Formel-Nr.	R	$k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{rel}
a. in Cyclohexan bei $50.3 \pm 0.3^\circ\text{C}$			
<u>127</u>	C_6H_5	24.2	≈ 1.00
<u>128</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4}$	22.3	0.92
<u>129</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)}_2\text{-4}$	32.8	1.35
b. in Dekalin bei $40.3 \pm 0.3^\circ\text{C}$			
<u>127</u>	C_6H_5	7.1	≈ 1.00
<u>54</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}$	24.9	3.51

Wegen der bereits bei Raumtemperatur erfolgenden Ringerweiterung konnte die p-Nitrobenzyliden-Verbindung 54 nicht gereinigt werden. Die UV-kinetische Messung wurde daher mit dem Rohprodukt bei 40.3°C durchgeführt (Tab. 21).

Wie in der Reihe der N-Aryliden-(2,2-diphenyl-cyclopropylamine) (Lit. 32, 33) ist die strukturelle Veränderung des N-Aryliden-Restes ohne großen Einfluß. Elektronen-liefernde Substituenten lassen die Ringerweiterungsgeschwindigkeit praktisch unverändert, während die 4-Nitrobenzyliden-Verbindung 3.5mal rascher umlagert als der unsubstituierte Grundkörper.

3. Diskussion

Wie in den weiter oben behandelten Reihen erlaubt der geringe Einfluß der N-Aryliden-Variation auf die Geschwindigkeit der Ringerweiterung, einen Übergangszustand mit erheblicher Ladungstrennung auszuschließen. Die 1,2,2-Triphenyl-Reihe liefert weniger Information als die 1,2-Diphenyl-Reihe, da Ausgangsmaterial und Produkt nicht in cis-trans-Isomeren auftreten. Leider war auch die Kinetik der Racemisierung nicht zugänglich.

MULZER stellte beim CH-analogen 1,2,2-Triphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropan fest, daß Racemisierung und Ringerweiterung nebeneinander ablaufen. Die Racemisierung war in der Reihe der 2,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane bei 100°C 93mal rascher als die Ringerweiterung, während sich die cis-trans-Isomerisierung der 1,2-Diphenyl-1-(trans-styryl)-cyclopropane nur noch 4mal rascher als die Ringerweiterung vollzog. In der 1,2,2-Triphenyl-Reihe lief die Racemisierung nur noch ca. 2mal rascher ab als die Ringerweiterung.

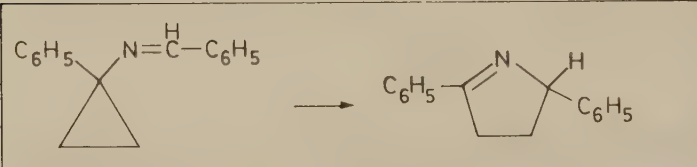
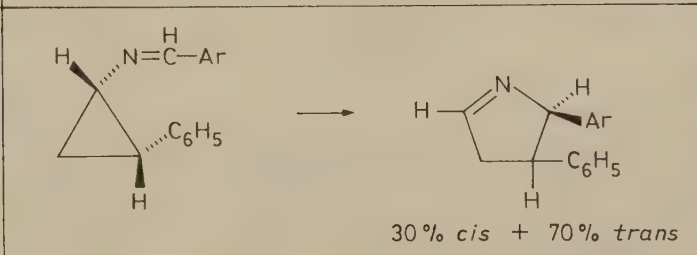
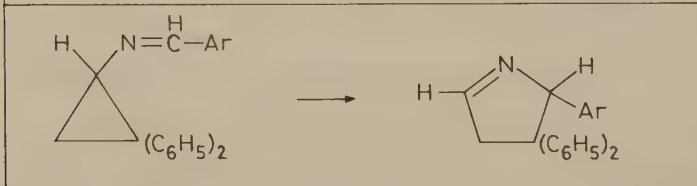
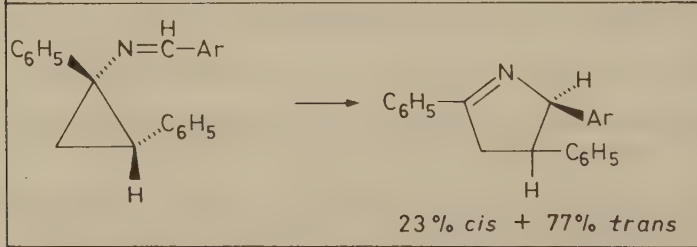
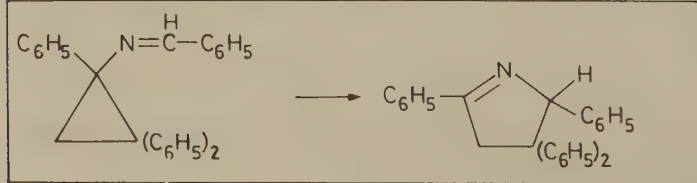
Eine entsprechende Abstufung wird in der heteroanalogen Reihe beobachtet. Bei den Azomethinen des 2,2-Diphenyl-Systems war die Racemisierung geschwindigkeitsmäßig der Ringerweiterung bei 100°C 125fach überlegen. In der 1,2-Diphenyl-Reihe verliefen dagegen cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung mit vergleichbaren Geschwindigkeiten (Tab. 15). Die Ringerweiterung des N-Benzyliden-1,2,2-triphenyl-cyclopropylamins ist bei 100°C 16mal rascher als die des analogen All-Kohlenstoff-Systems.

Auffällig ist die niedrige Temperatur, bei der die Ringerweiterung in der 1,2,2-Triphenyl-Reihe erfolgt. Tab. 22 zeigt die Beziehung zwischen Ringerweiterungs-Geschwindigkeiten der N-Aryliden-cyclopropylamine und der Zahl von Phenyl-Gruppen, die die Trimethylen-Zwischenstufen stabilisieren können.

In Tab. 23 werden die kinetischen Daten der Ringerweiterung der Azomethine der Triphenyl-, der 1,2-Diphenyl- und der 2,2-Diphenyl-Reihe verglichen. Die Aktivierungsenergien für die Ringerweiterung der Azomethine der 1,2-Diphenyl- und der Triphenyl-Reihe unterscheiden sich nur um 1.3 kcal/mol und liegen deutlich unter denen der 2,2-Diphenyl-Reihe. In 80 wird das entstehende Trimethylen-Diradikal durch zwei Phenyle am gleichen C-Atom offensichtlich weniger stabilisiert als bei Verteilung auf die beiden terminalen Zentren des Allylsystems, welches in den Trimethylenen der 1,2-Diphenyl-Reihe vorliegt. In der Triphenyl-Reihe sind die Trimethylene an einem Radikalzentrum wieder mit zwei Phenylgruppen besetzt; der stabilisierende Effekt des zusätzlichen Phenyls ist geringer, so daß beim Übergang von der 1,2-Diphenyl- in die Triphenyl-Reihe nur eine geringe Beschleunigung der Ringerweiterung beobachtet wird.

Stellt man den kinetischen Daten des N-Benzyliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamins) die des All-Kohlenstoff-Systems gegenüber, so fällt auf, wie vergleichsweise klein der Einfluß des Stickstoffs ist, was verständlich ist, da ja der Stickstoff im Allyl-Radikal die Stelle besetzt, an der die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons null ist.

Tab. 22. Halbwertszeiten der Ringerweiterung von N-Aryliden-cyclopropylaminen (Lit. 31, 32)

	Dekalin, 190°C, 95 min
 30% <i>cis</i> + 70% <i>trans</i>	Benzonitril, 139°C, 1800 min
	Cyclohexan, 152°C, 105 min
 23% <i>cis</i> + 77% <i>trans</i>	Cyclohexan, 85°C, 113 min
	Cyclohexan, 50°C, 50 min

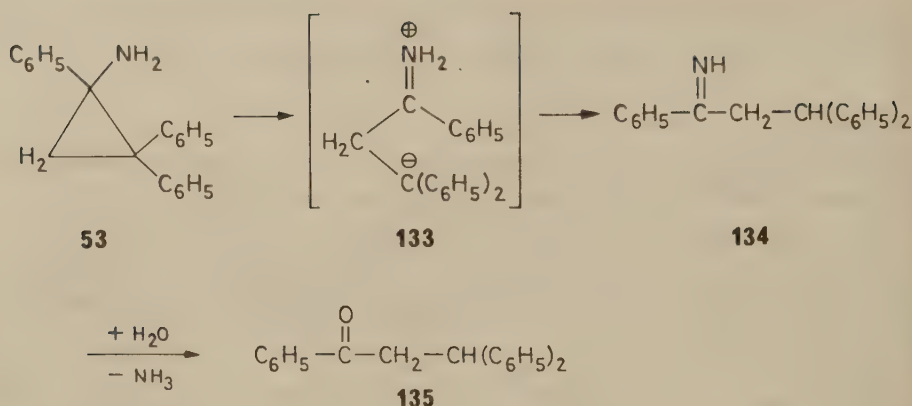
Tab. 23. Aktivierungsparameter und $k(100^\circ)$ -Werte der Ringerweiterung einiger Vinylcyclopropan-Systeme

N-Benzyliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamin) (<u>127</u>)	
$\Delta H^\ddagger = 24.0 \text{ kcal/mol}$	$\Delta S^\ddagger = -1 \text{ Clausius } k_{100^\circ} = 41.1 \cdot 10^{-3}$
[3,3-D ₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin (<u>41</u>))	
$(k_D + k_P) \Delta H^\ddagger = 25.3 \text{ kcal/mol}$	$\Delta S^\ddagger = -5 \text{ Clausius } k_{100^\circ} = 3.27 \cdot 10^{-3}$
1-(4-Methoxy-benzyliden)-(2,2-diphenyl-cyclopropylamin) (<u>80</u> , Lit. <u>32</u>)	
$\Delta H^\ddagger = 33.2 \text{ kcal/mol}$	$\Delta S^\ddagger = +1 \text{ Clausius } k_{100^\circ} = 4.29 \cdot 10^{-7}$
1,2,2-Triphenyl-1-trans-styryl-cyclopropan (Lit. <u>27</u>)	
$\Delta H^\ddagger = 25.6 \text{ kcal/mol}$	$\Delta S^\ddagger = -2 \text{ Clausius } k_{100^\circ} = 2.55 \cdot 10^{-3}$

VI. Umlagerung des 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins

A. Präparative Untersuchung

CARAMELLA beobachtete, daß das kristalline 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin 53 nach 5 Monaten bei Raumtemperatur unter Ammoniakentwicklung in kristallines β, β -Diphenyl-propiofenon 135 übergegangen war (Lit. 31). Er formulierte die Ringöffnung über eine zwitterionische Zwischenstufe 133 zum Imin 134, das zu 135 hydrolysiert wird.



In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für säure- und basenkatalysierte Ringöffnungen der Cyclopropanole beschrieben (Lit. 79-81). Auch Ringöffnungen von Cyclopropylaminen wurden untersucht (Lit. 82-85); jedoch herrscht über den Mechanismus Unklarheit.

Ich führte die Thermolyse von 53 in siedendem wäßrigem THF durch und isolierte nach 3 Tagen das Keton 135 praktisch quantitativ. Thermolysierte man 53 dagegen in trockenem Benzol, konnte nach Destillation im Hochvakuum 134 isoliert und durch Analyse und NMR-Spektrum charakterisiert werden. 134 hydrolysierte außerordentlich rasch und ging dabei in das Keton 135 über. An der Luft war bereits nach wenigen Sekunden Ammoniakgeruch festzustellen. Das Imin 134 war jedoch nicht das einzige Thermolyseprodukt. Die NMR-spektroskopisch mit einem Standard ermittelte Imin-Ausbeute betrug 60 %. Im NMR-Spektrum des Thermolyse-Rohprodukts war neben den Signalen von 134 ein AB-Spektrum bei τ 4.83 und 5.17 mit $J = 8.0$ Hz zu erkennen. Im Massenspektrum fand man neben dem Molekülpeak des Imins 134 (285) einen weite-

ren bei 553. Das entspricht einem Dimeren des Imins, aus dem Ammoniak abgespalten wurde.

Auch das zweite Thermolyseprodukt kann hydrolytisch in 135 überführt werden, doch sind dazu schärfere Bedingungen erforderlich. Führt man die Hydrolyse des Thermolyse-Rohprodukts bei Raumtemperatur in wäßrigem THF durch, wurden nur 54 % 135 isoliert. Hydrolysierte man dagegen in einem Gemisch aus 2N H_2SO_4 und THF, erhielt man 135 in 84-proz. Ausbeute (Tab. 24).

Tab. 24. Ketonausbeuten bei der Hydrolyse des Rohprodukts der Thermolyse von 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin 53

Hydrolyse-Bedingungen	Keton-Ausbeute
$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 3 d, 25°C	55 %
$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 3 d, 70°C	91 %
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{THF}$, 3 d, 25°C	85 %

Eine Trennung des Ketons 135 vom zweiten Thermolyse-Produkt mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie wurde versucht, jedoch erfolgte unter diesen Bedingungen bereits Hydrolyse zum Keton.

Auch in anderen Lösungsmitteln wie Benzonitril und Methanol war das Imin 134 das Hauptprodukt. In Methanol verlief die Umlagerung bereits bei Raumtemperatur. Nach 2 Tagen waren im NMR-Spektrum die Signale von 53 verschwunden. In d_4 -Methanol war die Umlagerung deut-

lich langsamer. Wie die NMR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse zeigt, kommt es in 53 zunächst zu einem raschen H,D-Austausch an der Amino-Gruppe. Im Verlauf der Reaktion verschwinden die Signale des Amins 53, jedoch erscheinen keine Produktsignale.

Imine setzen sich rasch mit den tautomeren Enaminen ins Gleichgewicht (Lit. 56). Die rasche Deuterierung an den C-Atomen des Thermolyse-Produkts deutet auch im vorliegenden Fall auf ein solches Gleichgewicht hin.

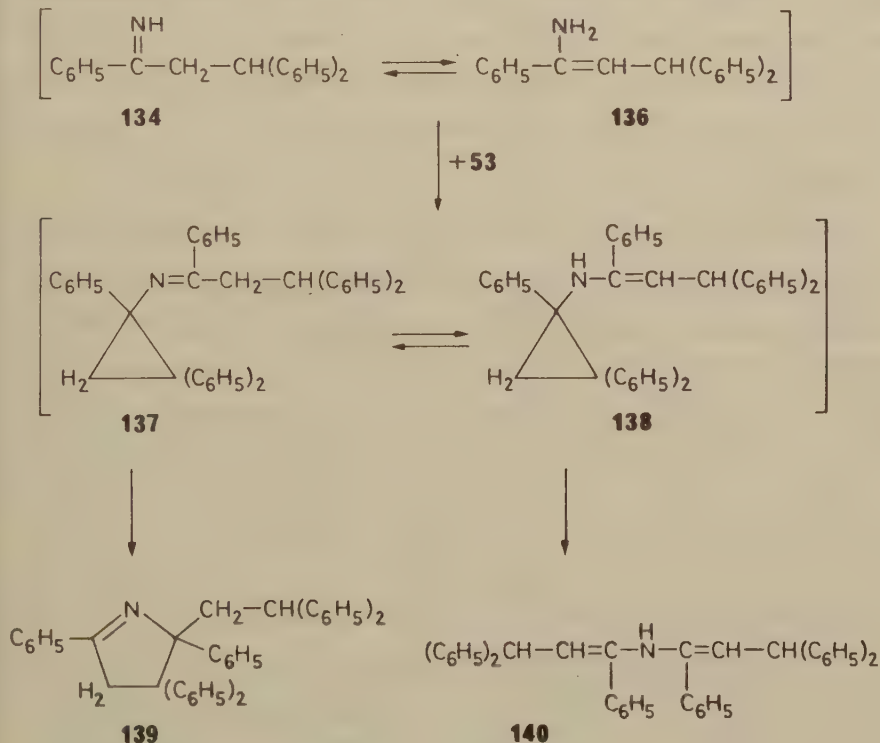


Eine sichere Strukturzuordnung für das zweite Thermolyse-Produkt läßt sich nicht treffen. Es muß drei Kriterien erfüllen: 1. Sein Molekulargewicht muß dem eines Dimeren minus NH_3 entsprechen. 2. Seine Struktur muß im NMR-Spektrum ein AB-Spektrum zwischen τ 4.50 und 5.50 erwarten lassen. 3. Es muß zum Keton 135 hydrolysieren.

Sowohl das Imin 134 als auch das Enamin 136 können mit 53 Umaminierungen eingehen. Die Kondensation führt zu den Tautomeren 137 und 138 (Schema 9). 137 ist ein N-Benzyliden-cyclopropylamin, das aufgrund seiner hohen Phenyl-Substitution leicht die Ringerweiterung zum Pyrrolin 139 eingehen sollte. Mit einer solchen Struktur ist jedoch das NMR-Spektrum nicht vereinbar. Darüber hinaus sind Spaltungen von 1-Pyrrolinen unter sauren Bedingungen zu Carbonylverbindungen nicht bekannt.

Das tautomere 138 kann dagegen nicht mehr die Ringerweiterung, sondern nur noch Ringöffnung zu 140 eingehen. Wie zu erkennen, erfüllt 140 alle drei oben genannten Kriterien: 1. Das Molekulargewicht beträgt 553. 2. Das Benzhydryl- und das olefinische H lassen ein AB-Spektrum erwarten. Das Auftreten des olefinischen H bei relativ hohem Feld steht ebenfalls mit der vorgeschlagenen Enamin-Struktur in Einklang. 3. Bei der sauren Hydrolyse sollte das Keton 135 entstehen.

Schema 9



B. Kinetische Messungen

Von großem Interesse ist die Natur der ringoffenen Spezies, die bei der Thermolyse von 53 primär auftritt. Ist es tatsächlich eine Zwischenstufe mit hohem zwitterionischen Charakter des Typs 133, die von der Immoniumstabilisierung profitieren sollte?

Um diese Frage beantworten zu können, wurde die Umlagerung von 53 in drei verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität kinetisch verfolgt. Für den Fall, daß eine zwitterionische Zwischenstufe durchlaufen wird, sollte mit der Erhöhung der Solvenspolarität eine deutliche Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit verbunden sein.

1. Methode

Das NMR-Spektrum von 53 zeigt ein AB-Spektrum der Cyclopropan-H bei τ 7.72 und 8.37 mit $J_{AB} = 6.0$ Hz. Die Amino-Gruppe erscheint als scharfes Singulett bei τ 8.46. Die Konzentrationsabnahme des Amins 53 (=A) wurde anhand der Flächenabnahme des Cyclopropan-H bei τ 7.72 gegenüber einem mitgeführten Standard NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung führt zu Gl. (2).

$$\log \frac{A_0}{A} = \frac{k \cdot t}{2.303} \quad \text{Gl. (2)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung wurde aus der Steigung der Geraden ermittelt, die man bei der graphischen Darstellung nach Gl. (2) erhielt.

Allerdings konnte, da das anfänglich scharfe Signal der Amino-Gruppe im Verlauf der Thermolyse immer breiter wurde und schließlich mit den Signalen der Cyclopropan-H zusammenfiel, nur bis zu geringen Umsätzen gemessen werden.

2. Lösungsmittelabhängigkeit

Tab. 25 enthält die RG-Konstanten der Umlagerung in drei verschiedenen Lösungsmitteln. Der empirische Solvensparameter E_T nach DIMROTH und REICHARDT (Lit. 86) diente als Maß für die Polarität der Lösungsmittel.

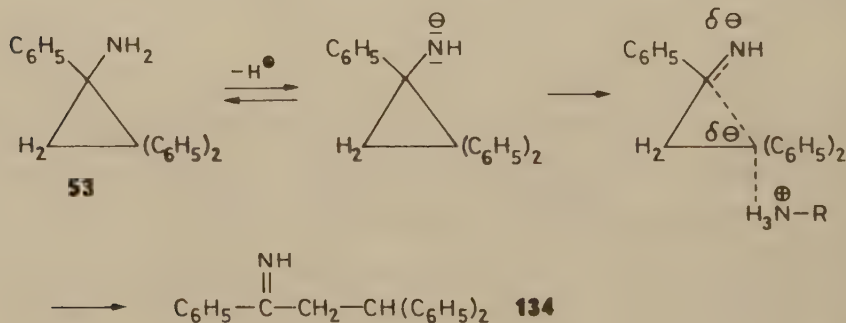
Tab. 25. Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von 53 bei $39.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$

Solvens	E_T (kcal/mol)	Messung bis % Umsatz	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	k_{rel}
Benzol	34.5	40	5.1	1.00
Benzonitril	42.0	34	2.9	0.57
Methanol	55.5	62	90	17.5

Ein eindeutiger Hinweis auf eine zwitterionische Zwischenstufe läßt sich aus dem Einfluß der Solvenspolarität auf die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht ableiten. Die Umlagerung verläuft in Benzonitril sogar etwas langsamer als in Benzol. Allerdings beschleunigt Methanol die Reaktion etwa um den Faktor 17. Dagegen erstrecken sich die k_2 -Werte bei der Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Enoläther, bei der intermediär ein 1,4-Dipol gebildet wird, über einen

Bereich von 10^3 bis 10^5 (Lit. 87).

Möglicherweise ist der die Umlagerung einleitende Schritt die Deprotonierung eines Aminmoleküls durch ein zweites. Ein analoger Schritt wurde auch von DE PUY für die basen-katalysierte Ringöffnung von Cyclopropanolen formuliert (Lit. 79) und später auch von WALBORSKY für die Ringöffnung eines phenyl-substituierten Cyclopropylamins übernommen (Lit. 84). Der Deprotonierung am Stickstoff folgt die Ringöffnung unter Bildung eines Carbanions, das wahrscheinlich nicht frei vorliegt, sondern mit dem Proton einer NH_3 - oder NH_2 -Gruppe oder, wenn vorhanden, des Lösungsmittels koordiniert ist.



Für diesen Reaktionsablauf läßt sich der Einfluß der Lösungsmittelpolarität nur schwer abschätzen. Lediglich in protischen Lösungsmitteln sollte die Umlagerung rascher ablaufen als in aprotischen. Daß die Umlagerung beim Übergang von Benzol zu Methanol um den Faktor 17 beschleunigt wird, mag als Hinweis für den oben postulierten Ablauf gewertet werden, sollte aber wegen der geringen Größe des Effekts nicht überbewertet werden.

Dagegen scheint die Thermolyse des unsubstituierten Cyclopropylamins über eine diradikalische Zwischenstufe zu verlaufen (Lit. 85).

EXPERIMENTELLER TEIL

VII. Allgemeines

A. Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60 und HA 60 IL, Hersteller Varian; für alle Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet. Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet, wenn nicht anders vermerkt.

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C, Hersteller C. Zeiss;
UV-Spektrograph Modell PMQ II, Hersteller C. Zeiss;
IR-Spektralphotometer Modell 125, Hersteller Perkin-Elmer, Überlingen.

B. Lösungsmittel

Die Reinigung der für kinetische Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von BUNGE (Lit. 88) und WEISSBERGER (Lit. 89). Abweichungen davon sind im folgenden aufgeführt.

Dekalin: 300 ml (MERCK, zur Synthese) schickte man durch ein mit 100 g basischem Aluminiumoxid (WOELM, Akt.-Stufe I) und darüber mit 100 g Kieselgel gefülltes Chromatographierrohr; die ersten 100 ml Durchlauf sind optisch rein (Lit. 90).

Benzonitril: Über Diphosphorpentoxid getrocknetes Benzonitril (MERCK, zur Synthese) wurde zweimal im Vak. destilliert, 30 min über Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und erneut im Vak. destilliert.

Deuterierte Lösungsmittel waren Präparate von MERCK; das Deuteriochloroform wurde zur Entfernung von DCl über basisches Aluminiumoxid (WOELM, Akt.-Stufe I) filtriert und über frisch geglühtem K_2CO_3 aufbewahrt.

C. Dickschichtchromatographie

Die Herstellung der Platten (20 x 20 cm, Schichtdicke 2 mm) erfolgte nach der Vorschrift von MERCK (Lit. 91). Als Sorptionsmittel diente Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ (MERCK). Die Platten wurden durch 3 h Erhitzen auf 130°C aktiviert.

Die Lösung der Substanz wurde mit einer Injektionsspritze 2-3 cm vom Plattenrand entfernt in dünner Linie aufgetragen. Eine Trennung wurde meist erst nach mehrmaliger Entwicklung erzielt. Nach erfolgter Trennung wurden die Substanzzonen durch Bestrahlen mit der UV-Lampe kenntlich gemacht und markiert. Die einzelnen Zonen wurden mit einem Spatel abgeschabt und die Substanzen durch Elution mit einem geeigneten Lösungsmittel isoliert.

Präparative Schichtchromatographie = PSC.

D. Darstellung einiger Ausgangsmaterialien

4,4'-Dinitro-benzophenonhydrazon: Erhitzte man 4,4'-Dinitro-benzophenon (Lit. 92), wie bei GEITNER (Lit. 93) angegeben, 20 h mit ca. 5 Äquivalenten 85-proz. Hydrazinhydrat in absol. Äthanol unter Rückfluß, so konnten im günstigsten Fall nur 27 % des Hydrazons erhalten werden.

Selbst bei einer Verkürzung der Reaktionszeit auf 6.5 h stiegen die Hydrazon-Ausbeuten nicht. Man erhielt einen Teil des 4,4'-Dinitro-benzophenons zurück. Daneben wurde aus der Mutterlauge ein bei 240-242°C schmelzendes Produkt isoliert, bei dem es sich vermutlich um das Ketazin handelt. Beim weiteren Aufarbeiten der Mutterlauge erhielt ich noch bei 131-133°C schmelzende orange Blättchen. Analyse, IR-Spektrum und Molekulargewicht weisen auf das partiell reduzierte Hydrazon, das 4-Amino,4'-nitro-benzophenonhydrazon hin.

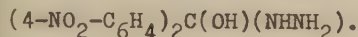
(HS 150) 4.734 mg Subst., 2.050 mg H₂O, 10.587 mg CO₂
3.285 mg Subst., 0.654 ccm N₂ bei 24° und 721 Torr
C₁₃H₁₂N₄O₂ (256.3) Ber. C 60.93 H 4.72 N 21.87
Gef. C 61.03 H 4.85 N 21.71
Mol.-Masse 272 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 3420, 3320, 3220 cm⁻¹ (N-NH₂ und NH₂); 1340 cm⁻¹ (NO₂).

Alle Versuche, in Äthanol durch Variation der Reaktionszeit, Variation der Menge Hydrazinhydrat, Einsetzen von frisch destilliertem Hydrazinhydrat die Ausbeute an 4,4'-Dinitro-benzophenonhydrazon zu verbessern, schlugen fehl. Lediglich der Anteil der anderen Produkte stieg.

In Äthanol fiel mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten ein feiner, farbloser Niederschlag aus; beim Erhitzen in Äthanol bildete sich 4,4'-Dinitro-benzophenon zurück. Die Substanz schmilzt unscharf (150-160°) und färbt sich ab 120° orange. Möglicherweise handelt es sich um das Additions-

produkt des Hydrazins an die Carbonylgruppe



(HS 157/3) 4.473 mg Subst., 1.560 mg H₂O, 8.569 mg CO₂

3.228 mg Subst., 0.539 ccm N₂ bei 26° und 730 Torr

C₁₃H₁₂N₄O₅ (304.3) Ber. C 51.31 H 3.98 N 18.42

Gef. C 52.28 H 3.90 N 18.31

Die Wasserabspaltung gelang weder mit Calciumoxid oder Aluminiumoxid noch durch Erhitzen. Ich isolierte stets 4,4'-Dinitro-benzophenon zurück.

Ich variierte schließlich das Lösungsmittel. Verwendet wurden THF, Dioxan, Benzol und Äthylenglykol. In den ersten drei Lösungsmitteln wurden hauptsächlich die reduzierten Produkte erhalten. In Äthylenglykol wurden 44 % des gewünschten Hydrazons erhalten. Die folgenden Bedingungen erwiesen sich als optimal.

Verbesserte Vorschrift: 20.0 g (73.5 mmol) 4,4'-Dinitro-benzophenon (Lit. 92) wurden in 300 ml frisch dest. Äthylenglykol auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 5.4 ml 85-proz. Hydrazinhydrat in 100 ml Äthylenglykol in 4.5 h zugetropft. Man rührte noch 1 h bei 120°C, filtrierte nach dem Erkalten das Hydrazon ab und wusch gründlich mit Äthanol. Ausb. 9.3 g (44 %), Schmp. 200-205°C (Lit. 94: 208-209°C).

Diphenyl-diazomethan (Lit. 95) wurde durch Oxidation von Benzophenonhydrazon (Lit. 96, 97) mit gelbem Quecksilberoxid in absol. Äther hergestellt.

Zu Diaryl-diazomethanen gelangte man analog durch Oxidation der substituierten Benzophenonhydrazone mit gelbem Quecksilberoxid in absol. Äther oder Benzol.

Phenyl-diazomethan erhielt man durch alkalische Spaltung von Azibenzil (Lit. 98) oder durch Einwirkung von Natriummethylat auf Benzaldehyd-tosylhydrazon in Triäthylenglykol (Lit. 99).

α -Phenylacrylsäure-äthylester: Die Esterkondensation von Phenylessigsäure-äthylester mit Oxalsäure-diäthylester lieferte Äthoxalylphenylessigsäure-äthylester, der unter Alkali-Katalyse mit Formaldehyd umgesetzt wurde. CO- und CO₂-Abspaltung führte in 80-proz. Ausb. zum gewünschten Produkt (Lit. 40, 41).

cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure: Aus Phenyl-diazomethan und α -Phenylacrylsäure-äthylester wurde das Gemisch der cis-trans-isomeren Ester dargestellt (Lit. 30). Das gleiche Estergemisch ließ sich auch durch Umsetzung von α -Phenylzimtsäuremethylester mit Trimethylsulfoxoniumjodid (Lit. 100, 101) und Natriumhydrid herstellen (Lit. 15). Stufenweise Verseifung des Estergemischs führte zur cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure (Lit. 30).

cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid erhielt man nach CURTIUS-Abbau der cis- bzw. trans-1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure und anschließender saurer Hydrolyse der Isocyanate (Lit. 30).

N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis- und -trans-1,2-diphenyl-cyclopropyl-amin) wurden durch Kondensation von 4-Nitro-benzaldehyd mit dem aus den Hydrochloriden freigesetzten cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin dargestellt (Lit. 30).

N-(4-Nitro-benzyl)-benzimidssäure-chlorid wurde durch Umsetzung von N-(4-Nitro-benzyl)-benzamid mit Thionylchlorid erhalten (Lit. 78).

VIII. 2,2-Diaryl-1-(2-aryl-vinyl)-cyclopropane

A. Cycloaddition der Diaryl-diazomethane an Acrolein

1. 2,2-Di-(4-methyl-phenyl)-cyclopropan-carbaldehyd (1)

1.04 g (4.64 mmol) 4,4'-Dimethyl-benzophenonhydrazon (Lit. 102) wurden nach MILLER (Lit. 95) mit 3.50 g (16.1 mmol) gelbem Quecksilberoxid zum Bis-(4-methyl-phenyl)-diazomethan oxidiert, dessen benzolische Lösung man mit 0.47 g (8.38 mmol) frisch dest. Acrolein (SCHUCHARDT) versetzte. Nach 14 h bei Raumtemp. war die Stickstoffentwicklung beendet und die anfangs dunkelrote Farbe der Lösung in gelb übergegangen. Nach Einrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert. Bei 140-150°C/0.001 Torr gingen 1.10 g (95 %) 1 als gelbes Öl über.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.33 (d, J = 6.5 Hz, CHO), 2.6-3.1 (m, 8 arom. H), 7.75 (s, CH₃), 7.77 (s, CH₃), 7.3-8.4 (ABC-System, 3 Ring-H).

(HS A8i) 4.434 mg Subst., 14.030 mg CO₂, 2.880 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₈	(250.3)	Ber.	C	86.36	H	7.25
		Gef.	C	86.35	H	7.27

2. 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropan-carbaldehyd (2)

1.30 g (5.08 mmol) 4,4'-Dimethoxy-benzophenonhydrazon (Lit. 103) wurden in Bis-(4-methoxy-phenyl)-diazomethan überführt und mit 0.47 g (8.38 mmol) Acrolein umgesetzt; nach 140 min war die zunächst dunkelviolette Lösung entfärbt. Destillation im Hochvakuum lieferte den öligen Aldehyd 2. Bei 170-185°C/0.001 Torr gingen 1.32 g (92 %) 2 über.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.45 (d, J = 6.5 Hz, CHO), 2.7-3.4 (m, 8 arom. H), 6.34 (s, OCH₃), 6.37 (s, OCH₃), 7.5-8.5 (ABC-System, 3 Ring-H).

(HS C7) 3.439 mg Subst., 9.637 mg CO₂, 1.980 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₃ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.48 H 6.44

3. 2,2-Di-(4-chlor-phenyl)-cyclopropan-carbaldehyd (3)

Oxidation von 1.07 g (4.03 mmol) 4,4'-Dichlor-benzophenonhydrazon (Lit. 104) führte zum Bis-(4-chlor-phenyl)-diazomethan, das in benzolischer Lösung mit 0.37 g (6.61 mmol) Acrolein umgesetzt wurde. Nach 67 h bei Raumtemp. war die anfangs blauviolette Lösung entfärbt. Nach Destillation bei 170-180°C/0.001 Torr isolierte man 1.10 g (94 %) Aldehyd 3 als hellgelbes Öl, das über Nacht erstarrte. Umkristallisation aus Äthanol lieferte farblose Prismen mit Schmp. 99.5-102°C.

IR (KBr): 1700 (C=O); 1485, 1588 schw (Aromatenschwingungen); 829, 805 (aromat. C₆H₄-Wagging und C-Cl); 1089, 723 cm⁻¹ (starke Banden ungeklärter Provenienz).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.27$ (d, $J = 6.0$ Hz, CHO), 2.74 (s, 4 aromat. H), 2.84 (s, 4 aromat. H), 7.3-8.3 (ABC-System, 3 Ring-H).

(HS D7b) 3.579 mg Subst., 8.637 mg CO_2 , 1.320 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ (291.2)	Ber.	C	66.00	H	4.15
	Gef.	C	65.86	H	4.13

4. 2,2-Di-(3-nitro-phenyl)-cyclopropan-carbaldehyd (4)

Aus 2.60 g (9.09 mmol) 3,3'-Dinitro-benzophenonhydrazon (Lit. 105) bereitete man eine benzolische Lösung von Bis-(3-nitro-phenyl)-diazomethan, die bei 50°C langsam unter Rühren zu einer Lösung von 5.0 g (89 mmol) Acrolein in 100 ml absol. Benzol getropft wurde; nach 20 h war die Lösung nur noch gelborange. Den nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Aldehyd 4 kristallisierte man aus Äther um und erhielt 2.10 g (74 %) blaßgelbe Prismen vom Schmp. $106-108^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1706 (C=O); 1345, 1515 breit (NO_2); 1658, 1610 cm^{-1} (mittelstark, ungeklärt).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 0.91$ (d, $J = 5.0$ Hz, CHO), 1.3-2.8 (m, 8 aromat. H), 6.9-8.2 (ABC-System, 3 Ring-H).

(HS B6b) 4.702 mg Subst., 10.571 mg CO_2 , 1.640 mg H_2O ;
3.650 mg Subst., 0.298 ccm N_2 bei 26° und 725 Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (312.3)	Ber.	C	61.54	H	3.87	N	8.97
	Gef.	C	61.36	H	3.90	N	8.89

5. 2,2-Di-(4-nitro-phenyl)-cyclopropan-carbaldehyd (5)

5.00 g (17.5 mmol) des aus 4,4'-Dinitro-benzophenonhydrazon durch Oxidation mit gelbem Quecksilberoxid bereiteten Bis-(4-nitro-phenyl)-diazomethans wurden in kleinen Portionen zu einer siedenden Lösung von 10.0 g (178 mmol) Acrolein in 400 ml absol. Benzol gegeben und anschließend 14 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration wurde einrotiert und der Rückstand durch PSC (20 Platten, Methylenchlorid als Laufmittel, 3maliges Entwickeln) aufgearbeitet. Aus der Hauptzone erhielt man nach Eluieren mit Äther und Abziehen des Lösungsmittels den Aldehyd 5 als gelbes Öl, das durchkristallisierte. Umkristallisation aus Äthanol lieferte 2.52 g (46 %) 5 vom Schmp. 118-120°C.

IR (KBr): 1702, 1697 (C=O, nur an Spitze getrennt); 1601 st, 1492 (Benzol-Ringschwingung); 1345, 1510 (NO₂); 855, 860, 870 (C₆H₄-Wagging); scharfe Banden bei 698, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.96 (d, J = 5.0 Hz, CHO), 1.6-2.7 (m, 8 arom. H), 7.0-8.2 (ABC-System, 3 Ring-H).

(HS J2c) 3.620 mg Subst., 8.166 mg CO₂, 1.290 mg H₂O;
 3.004 mg Subst., 0.248 ccm N₂ bei 22° und 728 Torr.
C₁₆H₁₂N₂O₅ (312.3) Ber. C 61.54 H 3.87 N 8.97
 Gef. C 61.56 H 3.99 N 9.15

B. WITTIG-Olefinierung der 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbaldehyde

1. 2,2-Diphenyl-1-(4-dimethylaminostyryl)-cyclopropan (6 und 15)

4-Dimethylaminobenzyl-triphenyl-phosphoniumjodid: Durch Umsetzung von Bis-dimethylamino-methan mit Acetylchlorid und anschließender

Zugabe von Dimethylanilin gelangte man zu Dimethyl-(4-dimethylaminobenzyl)-amin (Lit. 106). Zu einer Lösung von 6.80 g (38.2 mmol) Dimethyl-(4-dimethylaminobenzyl)-amin in 80 ml absol. Äther wurden unter Rühren 6.50 g (45.8 mmol) Methyljodid in 60 ml absol. Äther getropft, wobei nach kurzer Zeit das quartäre Ammoniumsalz als dicker, farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 12 h Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Das Salz wurde mit 20.0 g (76.3 mmol) Triphenyl-phosphin in 100 ml absol. Äthanol 12 h unter Rückfluß gekocht, wobei das entstehende Trimethylamin im Stickstoffstrom entfernt wurde. Beim Abkühlen kristallisierte das Phosphoniumsalz neben überschüssigem Triphenyl-phosphin aus. Man saugte ab und wusch gründlich mit Benzol und Äther. Ausb. 18.6 g (93 %), aus Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 217-217.5°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.0-2.5$ (m, 3 C_6H_5), 2.9-3.7 (AA'BB', C_6H_4), 5.13 (d, $J_{\text{P,H}} = 13 \text{ Hz}$, CH_2), 7.13 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

(HS F2) 5.021 mg Subst., 11.452 mg CO_2 , 2.310 mg H_2O ;
8.944 mg Subst., 0.216 ccm N_2 bei 26° und 720 Torr.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NP}]\text{J}$ (523.4)	Ber.	C	61.96	H	5.20	N	2.69
	Gef.	C	62.25	H	5.15	N	2.61

WITTIG-Reaktion (Variante A): Man löste 690 mg (30.0 mg-Atom) Natrium unter Stickstoff in 100 ml absol. Äthanol und gab unter Rühren 18.0 g (34.4 mmol) 4-Dimethylaminobenzyl-triphenyl-phosphoniumjodid und 2.20 g (9.90 mmol) 2,2-Diphenyl-cyclopropan-carbaldehyd (Lit. 27) zu. Nach 2 d bei Raumtemp. goß man auf Wasser, filtrierte das ausgefallene Phosphoniumsalz ab und schüttelte das Filtrat gründlich mit Äther aus. Die Ätherextrakte wurden mit Was-

ser, 6-proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels versetzte man den öligen Rückstand mit Petroläther (40-80°) und filtrierte vom auskristallisierten Triphenylphosphin-oxid ab. Das Rohprodukt (2.40 g, 72 %) konnte nicht durch PSC aufgearbeitet werden, da an Kieselgel Zersetzung eintrat. Beim Anreiben mit Äthanol kristallisierte das 2,2-Diphenyl-1-(4-dimethylamino-trans-styryl)-cyclopropan (6) aus, 0.85 g (25 %). Der Mutterlaugenrückstand enthielt nach dem NMR-Spektrum neben dem 2,2-Diphenyl-1-(4-dimethylamino-cis-styryl)-cyclopropan (15) noch weiteres trans-Isomeres 6. Die trans-Verbindung 6 kam in gelben Prismen aus Äthanol, Schmp. 114-115°C.

IR (KBr): 1614 st (C=C und Ringschwingung), 1520 st (Benzol-Ringschwingung), 958 (trans-CH=CH-Wagging), 797 (C₆H₄-Wagging); 698, 749 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.5 (m, 14 arom. H), 3.52 (d, teilweise überlagert, unsicher, J_{AB} = 15.5 Hz, H_B), 4.77 (dd, J_{AB} = 15.5 Hz und J_{A,1} = 9.5 Hz, H_A), 7.16 (s, N(CH₃)₂), 7.4-7.9 und 8.2-8.6 (ABC-System, 3 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 303 nm (ε = 26 700).

(HS G5e) 3.131 mg Subst., 10.120 mg CO₂, 2.080 mg H₂O;

5.909 mg Subst., 0.224 ccm N₂ bei 26° und 726 Torr

C₂₅H₂₅N (339.5) Ber. C 88.45 H 7.42 N 4.13

Gef. C 88.21 H 7.43 N 4.13

Das cis-Isomere 15 wurde im Gemisch an folgenden NMR-Banden (CDCl₃)

erkannt: $\tau = 3.70$ (d, $J_{AB} = 11.5$ Hz, H_B), 5.23 (dd, $J_{AB} = 11.5$ Hz, $J_{A.1} = 9.5$ Hz, H_A).

2. 2,2-Di-(4-methyl-phenyl)-1-styryl-cyclopropan (7, 16)

WITTIG-Reaktion (Variante B): Aus Brombenzol und Lithium wurde nach Lit. 107 eine äther. Phenyllithium-Lösung bereitet, deren Gehalt man acidimetrisch bestimmte: Zu 1 ml Lösung wurden 10 ml Wasser gegeben und das Lithiumhydroxid mit 0.1 N HCl gegen Bromthymolblau titriert.

35.0 ml einer 1.14 M äther. Phenyllithium-Lösung (39.9 mmol) wurden unter Stickstoff rasch zu einer Suspension von 15.6 g (40.1 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid (Lit. 108) in 100 ml absol. Äther getropft. Man rührte 30 min bei Raumtemp., fügte zur Lösung des orangefarbenen Methylenphosphorans 3.00 g 1 (12.0 mmol) in 10 ml absol. Äther zu und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Dann wurde so lange Wasser zugegeben, bis das überschüss. Phosphoran zerstört war. Anschließend wurde filtriert und die organische Phase mit Wasser, 2 N H_2SO_4 , 6-proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung und Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat rotierte man den Äther ab und nahm in Petroläther (40-80°) auf. Dabei kristallisierte Triphenylphosphin-oxid aus, das abfiltriert wurde. Der Rückstand der Mutterlauge enthielt die cis-trans-Isomeren 7 und 16, die mit PSC (20 Platten für die Hälfte des Ansatzes, Petroläther (40-80°) als Laufmittel) getrennt wurden. Nach 10maligem Entwickeln enthielt die untere Zone das trans-Isomere 7, die obere das cis-Isomere 16 sowie ein weiteres unbekanntes Produkt, das auch bei nochmaligem Auftragen und Entwickeln nicht abgetrennt werden konnte. Deshalb wurde die obere Zone willkürlich in drei

Teile geteilt, wobei nur der untere und mittlere Teil das cis-Isomere 16 enthielt. Man gelangte so zu 223 mg 7 und 323 mg 16 aus der Hälfte des Ansatzes, zusammen also 1.09 g (28 %) nach Umrechnung auf den Gesamtansatz.

trans-Isomeres 7: Gelboranges Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.6\text{--}3.0$ (m, 13 arom. H), 3.45 (d, $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz, H_B), 4.53 (dd, $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz und $J_{\text{A},1} = 9.0$ Hz, H_A), 7.73 (s, CH_3), 7.77 (s, CH_3), 7.4–7.8 und 8.2–8.6 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 268$ nm ($\epsilon = 29\,100$), Schulter bei 297 nm.

cis-Isomeres 16: Gelboranges Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5\text{--}3.0$ (m, 13 arom. H), 3.64 (d, $J_{\text{AB}} = 11.5$ Hz, H_B), 5.07 (dd, $J_{\text{AB}} = 11.5$ Hz und $J_{\text{A},1} = 10.0$ Hz, H_A), 7.71 (s, CH_3), 7.78 (s, CH_3), 7.1–7.5 und 8.3–8.7 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

3. 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-styryl-cyclopropan (8, 17)

11.9 g (30.6 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid (Lit. 106) wurden nach Variante B mit 30.6 mmol äther. Phenyllithium in das Benzylidenphosphoran überführt, das mit 2.75 g (9.74 mmol) 2 umgesetzt wurde. Aus dem nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen Isomerengemisch ließen sich die cis-trans-Isomeren durch fraktionierte Kristallisation trennen. Aus Äthanol kristallisierte zunächst das trans-Olefin 8 aus, durch Einengen der Mutterlauge gelangte man zum cis-Olefin 17. Man erhielt so 222 mg 8 (6 %) und

1.29 g 17 (37 %), die aus Äthanol umkristallisiert wurden.

trans-Isomeres 8: Feine farblose Nadeln; Schmp. 111-112°C.

IR (KBr): 1635 schw (C=C ?); 1500, 1600 (aromat. Ringschwingungen); 1238 (C-O); 951 (trans-CH=CH-Wagging); 809, 831 (C₆H₄-Wagging); 689, 742, 760 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 1.

UV (Dekalin): λ_{max} = 270 nm (ε = 32 300).

(HS C8a/trans) 3.379 mg Subst., 10.455 mg CO₂, 2.100 mg H₂O.

C ₂₅ H ₂₄ O ₂	(356.4)	Ber.	C	84.24	H	6.79
		Gef.	C	84.44	H	6.95

cis-Isomeres 17: Farblose Prismen; Schmp. 92-94°C.

IR (KBr): 1630 schw (C=C ?); 1490, 1500, 1573, 1605 (aromat. Ringschwingungen); 1245, 1173, 1182 (C-O); 805 (C₆H₄-Wagging); 695, 777 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2.

(HS C8a/cis) 3.000 mg Subst., 9.255 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

C ₂₅ H ₂₄ O ₂	(356.4)	Ber.	C	84.24	H	6.79
		Gef.	C	84.19	H	6.83

4. 2,2-Di-(4-chlor-phenyl)-1-styryl-cyclopropan (9, 18)

8.25 g (21.2 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid (Lit. 108) wurde nach Variante B mit 21.3 mmol äther. Phenyllithium in das Benzylidenphosphoran überführt, das mit 2.06 g (7.07 mmol) 3 umgesetzt wurde. Nach der Aufarbeitung wurde das Isomerengemisch

durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°) als Laufmittel, 4mal Entwickeln) getrennt. Man erhielt aus der unteren Hauptzone 718 mg 9 (28 %) und aus der oberen 825 mg 18 (32 %).

trans-Isomeres 9: Blaßgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.7\text{--}3.0$ (m, 13 arom. H), 3.52 (d, $J_{AB} = 15.5$ Hz, H_B), 4.67 (dd, $J_{AB} = 15.5$ Hz und $J_{A,1} = 9.2$ Hz, H_A), 7.4-8.0 und 8.2-8.6 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 268$ nm ($\epsilon = 24\,500$).

cis-Isomeres 18: Blaßgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.6\text{--}3.0$ (m, 13 arom. H), 3.64 (d, $J_{AB} = 11.3$ Hz, H_B), 5.22 (dd, $J_{AB} = 11.3$ Hz und $J_{A,1} = 9.8$ Hz, H_A), 7.1-7.6 und 8.3-8.7 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

5. 2,2-Di-(3-nitro-phenyl)-1-styryl-cyclopropan (10, 19)

6.46 g (16.6 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid (Lit. 108) wurden nach Variante B mit 15.4 mmol äther. Phenyllithium in das Methylenphosphoran überführt, das mit 1.50 g (4.80 mmol) 4 umgesetzt wurde. Die Trennung des Isomerengemisches erfolgte durch PSC (20 Platten, Petroläther (40-80°)/Äther 13:1 als Laufmittel, 15mal Entwickeln) und führte zur Isolierung von 416 mg 10 (22 %) aus der unteren Hauptzone und 304 mg 19 (16 %) aus der oberen.

trans-Isomeres 10: Gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.8\text{--}2.8$ (m, 13 arom. H), 3.36 (d, $J_{AB} = 16.0$ Hz, H_B), 4.60 (dd, $J_{AB} = 16.0$ Hz und $J_{A,1} = 8.7$ Hz, H_A), 7.2-7.7 und 8.0-8.8 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 261 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32\,700$), Schulter bei 296 nm .

cis-Isomeres 19: Bläßgelbe Prismen aus Äthanol; Schmp. $124\text{--}126^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1575 (konjug. Ringschwingung); 1526 , 1345 (NO_2); 822 , 797 (C_6H_4 -Wagging); 727 , 684 , 690 , 698 , 765 cm^{-1} (C_6H_5 - und cis-CH=CH -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}2.7$ (m, 13 arom. H), 3.52 (d, $J_{\text{AB}} = 11.3 \text{ Hz}$, H_B), 5.15 (dd, $J_{\text{AB}} = 11.3 \text{ Hz}$ und $J_{\text{A},1} = 9.5 \text{ Hz}$, H_A), $6.9\text{--}7.4$ und $8.0\text{--}8.4$ (ABC-System, 1+2 Ring-H).

(HS B7b/cis) 3.062 mg Subst., 8.048 mg CO_2 , 1.320 mg H_2O ;
 3.304 mg Subst., 0.216 ccm N_2 bei 26° und 716 Torr .
 $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (386.4) Ber. C 71.49 H 4.70 N 7.25
Gef. C 71.73 H 4.82 N 7.01

6. 2,2-Di-(4-nitro-phenyl)-1-styryl-cyclopropan (11, 20)

WITTIG-Reaktion (Variante C): Da der Aldehyd 5 in Äther nur schlecht löslich war, wurde in Benzol als Lösungsmittel gearbeitet. 5.00 g (12.9 mmol) Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid wurden in 100 ml absol. Benzol suspendiert und mit 9.0 ml einer 1.44 M äther. Phenyllithium-Lösung (12.9 mmol) versetzt. Nach Umsetzung mit 1.40 g (4.47 mmol) 5 in 50 ml absol. Benzol wurde wie bei Variante B aufgearbeitet. Das Olefingemisch wurde durch PSC (20 Platten, Petrol-äther ($40\text{--}80^\circ$)/Äther 85:15 als Laufmittel, 8mal Entwickeln) getrennt. Aus der unteren Hauptzone erhielt man 560 mg 11 (32%), aus der oberen 250 mg 20 (14%).

trans-Isomeres 11: Gelbe Prismen aus Äthanol, Schmp. $148\text{--}149^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1500 , 1600 , 1589 (Benzol-Ringschwingungen, alle stark);

1335, 1345, 1518 (NO_2); 962, 951 (trans-CH=CH-Wagging); 868, 850, 856 (C_6H_4 -Wagging); 692, 757, 752, 745 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}2.9$ (m, 2 C_6H_4), 2.86 (s, verbreitert, C_6H_5), 3.36 (d, $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz, H_B), 4.60 (dd, $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz und $J_{\text{A},1} = 8.7$ Hz, H_A), 7.2-7.7 und 7.9-8.4 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 265$ nm ($\epsilon = 34\,900$), Schultern bei 287 und 296 nm.

(HS J1) 3.935 mg Subst., 10.296 mg CO_2 , 1.670 mg H_2O ;
3.410 mg Subst., 0.226 ccm N_2 bei 23° und 727 Torr.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (386.4) Ber. C 71.49 H 4.70 N 7.25
Gef. C 71.41 H 4.75 N 7.31

cis-Isomeres 20: Gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}2.9$ (m, 13 arom. H), 3.50 (d, $J_{\text{AB}} = 11.6$ Hz, H_B), 5.15 (dd, $J_{\text{AB}} = 11.6$ Hz und $J_{\text{A},1} = 9.5$ Hz, H_A), 6.9-7.4 und 8.0-8.3 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

7. 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(4-nitrostyryl)-cyclopropan (12, 21)

9.60 g (20.1 mmol) 4-Nitrobenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Lit. 109) wurden nach Variante A mit Natriummethylat in das kirschrote Benzyliidenphosphoran überführt, das mit 2.88 g (10.2 mmol) 2 umgesetzt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Isomerengemisch durch PSC (20 Platten für die Hälfte des Ansatzes, Petroläther (40-80°/Äther 85:15 als Laufmittel, 10mal Entwickeln) getrennt. Aus der unteren Zone erhielt man 480 mg 12, aus der oberen 530 mg 21, insgesamt 2.02 g (49 %), nachdem auf den Gesamtansatz umgerechnet wurde.

trans-Isomeres 12: Gelbe Prismen aus Äthanol; Schmp. 100-102°C.

IR (KBr): 1612, 1638 (C=C); 1592, 1576 (Benzol-Ringschwingungen); 1510, 1336 (NO₂); 1250, 1190, 1182 (C-O); 960 (trans-CH=CH-Wagging); 830, 862 (C₆H₄-Wagging); 748 cm⁻¹ (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.9-3.3 (m, 12 arom. H und H_B), 4.30 (dd, J_{AB} = 16 Hz und J_{A,1} = 9.5 Hz, H_A), 6.23 (s, OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 7.4-7.9 und 8.1-8.5 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 336.5 nm (ϵ = 20 000), Schultern bei 286 und 280 nm.

(HS C12/trans) 3.075 mg Subst., 8.420 mg CO₂, 1.610 mg H₂O;
5.335 mg Subst., 0.160 ccm N₂ bei 27° und 731 Torr.

C ₂₅ H ₂₃ NO ₄	(401.4)	Ber.	C	74.79	H	5.78	N	3.49
		Gef.	C	74.73	H	5.86	N	3.28

cis-Isomeres 21: Gelbe Prismen aus Äthanol; Schmp. 103-105°C.

IR (KBr): 1622 (C=C); 1591, 1587, 1605, 1610 (aromat. Ringschwingungen); 1508, 1336 (NO₂); 1238, 1248 (C-O); 867, 803, 855, 812, 846, 821 (C₆H₄-Wagging); 770, 690, 741 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging und C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7-3.4 (m, 12 arom. H), 3.63 (d, J_{AB} = 11.5 Hz, H_B), 4.82 (dd, J_{AB} = 11.5 Hz und J_{A,1} = 9.6 Hz, H_A), 6.27 (s, OCH₃), 6.33 (s, OCH₃), 7.1-7.7 und 8.1-8.6 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

(HS C12/cis) 4.322 mg Subst., 11.834 mg CO₂, 2.200 mg H₂O;
7.635 mg Subst., 0.253 ccm N₂ bei 27° und 721 Torr.

$C_{25}H_{23}NO_4$	(401.4)	Ber.	C	74.79	H	5.78	N	3.49
		Gef.	C	74.73	H	5.70	N	3.57

8. 2,2-Di-(4-nitro-phenyl)-1-(4-methoxy-trans-styryl)-cyclopropan (13)

3.50 g (7.55 mmol) 4-Methoxybenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Lit. 109) wurden nach Variante C mit äther. Phenyllithium in das tiefrote Methylenphosphoran überführt, das mit 1.13 g (3.62 mmol) 5 umgesetzt wurde. Das Rohprodukt enthält nur das trans-Olefin 13; das cis-Olefin 22 ist NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Die Reinigung erfolgte durch PSC (10 Platten, Petroläther (40-80°)/Methylenchlorid 1:1 als Laufmittel, 2mal Entwickeln). Es kristallisierten 850 mg 13 (56 %) aus. Gelbe Prismen aus Äthanol/Methylenchlorid; Schmp. 113-115°C.

IR (KBr): keine C=C; 1599, 1588, 1562 (aromat. Ringschwingungen); 1338, 1505 (NO₂); 944 (C-O); 971, 960, 950 (trans-CH=CH-Wagging); 846, 862, 819 (C₆H₄-Wagging); 700, 692 cm⁻¹ (C-NO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.6-3.3 (m, 12 aromat. H), 3.35 (d, J_{AB} = 16.0 Hz, H_B), 4.67 (dd, J_{AB} = 16.0 Hz und J_{A,1} = 8.6 Hz, H_A), 6.22 (s, OCH₃), 7.1-7.8 und 7.9-8.3 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): λ_{max} = 273 nm (ε = 38 000), Schulter bei 313 nm.

(HS J7/trans) 4.180 mg Subst., 10.641 mg CO₂, 1.750 mg H₂O;
3.710 mg Subst., 0.235 ccm N₂ bei 20° und 717 Torr.

$C_{24}H_{20}N_2O_5$	(416.4)	Ber.	C	69.22	H	4.84	N	6.73
		Gef.	C	69.47	H	4.68	N	6.96

9. 2,2-Di-(4-nitro-phenyl)-1-(4-dimethylamino-trans-styryl)-cyclopropan (14)

Man suspendierte 1.90 g (3.63 mmol) 4-Dimethylaminobenzyl-triphenylphosphoniumjodid in 10 ml absol. Benzol und gab unter Stickstoff 39.0 ml (3.51 mmol) einer 0.09 M benzolischen Phenyllithium-Lösung dazu. Nach 30 min Rühren ließ man den Niederschlag absitzen und pipettierte die überstehende dunkelrote Phosphoranlösung ab. Diese wurde langsam unter Stickstoff der Suspension von 1.00 g (3.20 mmol) 5 in 10 ml absol. Benzol zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1.1 g) enthielt nur das trans-Olefin 14; das cis-Olefin 23 war nicht nachzuweisen. 14 konnte nicht durch PSC gereinigt werden. An Kieselgel trat Zersetzung ein. Rotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}3.6$ (m, 12 arom. H), 3.44 (d, $J_{\text{AB}} = 15.2$ Hz, H_B , Zuordnung wegen Überlagerung nicht ganz sicher), 4.78 (dd, $J_{\text{AB}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{A},1} = 8.5$ Hz, H_A), 7.15 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.2–7.8 und 8.0–8.4 (ABC-System, 1+2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 273$ nm.

C. Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Allgemeine Vorschrift:

Man erhitzte die Styryl-cyclopropane unter Stickstoff 30–60 min ohne Lösungsmittel auf $180\text{--}200^\circ\text{C}$. Von den Rohprodukten wurde das NMR-Spektrum aufgenommen. Den Ausbeute-Angaben bei den präparativen Versuchen kommt nur wenig Bedeutung zu, da angesichts der

spektroskopischen Kontrolle eine quantitative Aufarbeitung nicht angestrebt wurde.

1. 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-4,4-diphenyl-cyclopenten (58)

160 mg (0.47 mmol) 6 erhitzte man 30 min auf 180-190°C. Der ölige Rückstand erstarrte beim Abkühlen. Sein NMR-Spektrum zeigte keine Fremdbanden. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 115 mg (72 %) 58 in blaßgelben Prismen mit Schmp. 85.5-87.5°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.1 (m, 2 C₆H₅), 3.2-3.7 (AA'BB', C₆H₄), 4.10 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.33 (s, verbreitert, 3-H), AB-Spektrum, bei 6.45 und 7.27 (J = 15 Hz, 5-H₂), 7.28 (s, N(CH₃)₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 262.5 nm (ϵ = 15 700), 303 nm (1 830).

(HS G6) 3.458 mg Subst., 11.214 mg CO₂, 2.310 mg H₂O;

5.475 mg Subst., 0.210 ccm N₂ bei 27° und 722 Torr.

C₂₅H₂₅N (339.5) Ber. C 88.45 H 7.42 N 4.13

Gef. C 88.50 H 7.48 N 4.14

2. 4,4-Di-(4-methyl-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (59)

103 mg (0.32 mmol) 7 wurden 60 min auf 190-200°C erhitzt. Nach Destillation bei 150-180°C/0.001 Torr erhielt man 79 mg (77 %) 59 als gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5-3.3 (m, 13 arom. H), 4.05 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.32 (s, verbreitert, 3-H), AB-Spektrum, bei 6.47 (Feinaufspaltung) und 7.28 (J = 15 Hz, 5-H₂), 7.72 (s, CH₃), 7.88 (s, CH₃).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 260 nm (ϵ = 5 100).

(HS A11c) 3.162 mg Subst., 10.708 mg CO₂, 2.090 mg H₂O.

C₂₅H₂₄ (324.4) Ber. C 92.54 H 7.46

Gef. C 92.42 H 7.40

3. 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (60)

90 mg (0.25 mmol) 8 wurden 60 min auf 180-190°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Fremdbanden. Nach Destillation bei 185-200°C/0.001 Torr erhielt man 81 mg (90 %) 60 als blaßgelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 6.

UV (Dekalin): λ_{max} = 279 nm (ε = 4 530), 287 (4 120).

(HS C9a) 3.806 mg Subst., 11.730 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C₂₅H₂₄O₂ (356.4) Ber. C 84.24 H 6.79

Gef. C 84.11 H 6.76

4. 4,4-Di-(4-chlor-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (61)

90 mg (0.25 mmol) 9 wurden 60 min auf 180-190°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts war ohne Fremdbanden. Bei der Destillation bei 180-190°C/0.001 Torr gingen 83 mg (92 %) 61 als blaßgelbes Öl über.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6-3.3 (m, 13 arom. H), 4.02 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.33 (s, verbreitert, 3-H), AB-Spektrum, verbreitert, bei 6.49 und 7.32 (J = 15 Hz, 5-H₂).

UV (Dekalin): λ_{max} = 262 nm (ε = 2 340), 269 (2 260), 278 (1 740).

(HS D9a) 3.961 mg Subst., 10.936 mg CO₂, 1.810 mg H₂O.

C₂₃H₁₈Cl₂ (365.3) Ber. C 75.62 H 4.97

Gef. C 75.35 H 5.11

5. 4,4-Di-(3-nitro-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (62)

90 mg (0.23 mmol) 10 wurden 30 min auf 190-200°C erhitzt. Nach Destillation bei 200-215°C/0.001 Torr erhielt man 61 mg (68 %) 62 als gelbes Öl, dessen NMR-Spektrum keine Fremdbanden zeigte.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.5-3.2 (m, 13 arom. H), 3.90 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.17 (s, verbreitert, 3-H), AB-Spektrum (breit, Zeichen von Aufspaltung) bei 6.27 und 7.16 (J = 15 Hz, 5-H₂).

UV (Dekalin): λ_{max} = 264 nm (ε = 16 800).

(HS B8) 4.651 mg Subst., 12.204 mg CO₂, 1.910 mg H₂O;

4.568 mg Subst., 0.310 ccm N₂ bei 25° und 729 Torr.

C₂₃H₁₈N₂O₄ (386.4) Ber. C 71.49 H 4.70 N 7.25

Gef. C 71.61 H 4.60 N 7.45

6. 4,4-Di-(4-nitro-phenyl)-3-phenyl-cyclopenten (63)

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurden 150 mg (0.39 mmol) 11 in 3 ml Dekalin unter Stickstoff 60 min auf 175-180°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rückstands zeigte keine Fremdbanden. Umkristallisation aus Äthanol ergab 122 mg (81 %) 63. Blaßgelbe Prismen vom Schmp. 158-159°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.6-3.2 (m, 13 arom. H), 3.95 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.22 (s mit Feinaufspaltung, 3-H), AB-Spektrum

(Feinaufspaltung) bei 6.32 und 7.22 ($J = 16 \text{ Hz}$, 5-H_2). Von der Feinaufspaltung beurteilt, ist die Homoallylkopplung bedeutsamer als die 5,1- oder 5,2-Kopplung.

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 271.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8\,280$).

(HS J2) 1.500 mg Subst., 3.945 mg CO_2 , 0.660 mg H_2O ;
2.664 mg Subst., 0.176 ccm N_2 bei 26° und 730 Torr.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (386.4) Ber. C 71.49 H 4.70 N 7.25
Gef. C 71.78 H 4.92 N 7.24

7. 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-3-(4-nitro-phenyl)-cyclopenten (64)

200 mg (0.50 mmol) 12 wurden 60 min auf $180\text{--}185^\circ\text{C}$ erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Fremdbanden. Es wurde durch PSC (2 Platten, Petroläther ($40\text{--}80^\circ$)/Äther 85:15 als Laufmittel, 3mal Entwickeln) aufgearbeitet. Anschließende Destillation bei $220^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$ ergab 106 mg (53 %) 64 als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.0\text{--}3.7$ (m, 12 arom. H), 4.03 (s, breit, 2 Vinyl-H), 5.23 (s, breit, 3-H), 6.28 (s, OCH_3), 6.42 (s, OCH_3), AB-Spektrum bei 6.47 und 7.27 ($J = 17 \text{ Hz}$, 5-H_2). Die Signale der Ringprotonen zeigen nicht-aufgelöste Feinaufspaltung.

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14\,200$), Schulter bei 286 nm.

(HS G 13) 2.930 mg Subst., 8.082 mg CO_2 , 1.580 mg H_2O ;
3.602 mg Subst., 0.120 ccm N_2 bei 24° und 724 Torr.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (401.4) Ber. C 74.79 H 5.78 N 3.49
Gef. C 75.28 H 6.03 N 3.64

8. 3-(4-Methoxy-phenyl)-4,4-di-(4-nitro-phenyl)-cyclopenten (65)

200 mg (0.48 mmol) 13 wurden 60 min auf 180-185°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Fremdbanden. Die Reinigung erfolgte durch PSC (2 Platten, Petroläther (40-80°)/Methylenchlorid 1:1 als Laufmittel, 5mal Entwickeln). Anschließende Destillation ergab 63 mg (32 %) 65 als blaßgelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7-3.6 (m, 12 arom. H), 4.00 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.22 (s, verbreitert, 3-H), 6.37 (s, OCH₃), AB-Spektrum bei 6.32 und 7.23 (J = 15 Hz, 5-H₂).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max}$ = 274 nm (ϵ = 7 750).

(HS J8) 4.283 mg Subst., 10.860 mg CO₂, 1.840 mg H₂O;
 3.536 mg Subst., 0.220 ccm N₂ bei 24° und 723 Torr.
C₂₄H₂₀N₂O₅ (416.4) Ber. C 69.22 H 4.84 N 6.73
 Gef. C 69.20 H 4.81 N 6.80

9. 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-4,4-di-(4-nitro-phenyl)-cyclopenten (66)

200 mg (0.47 mmol) 14 wurden in 10 ml Dekalin unter Stickstoff 30 min auf 160-170°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rückstands zeigte keine Fremdbanden. Die Aufarbeitung erfolgte durch PSC (2 Platten, Benzol/Petroläther (40-80°) 9:1 als Laufmittel, 3mal Entwickeln). Unkristallisation aus Äthanol lieferte dann 153 mg (77 %) 66 in dunkelroten Prismen vom Schmp. 160-161°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7-3.7 (m, 12 arom. H), 4.00 (s, verbreitert, 2 Vinyl-H), 5.30 (s, verbreitert, 3-H), AB-Spektrum bei 6.37 und 7.24 (J = 15 Hz, 5-H₂), 7.20 (s, N(CH₃)₂).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 265.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36\,800$);
UV (DMF): $\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29\,700$);
UV (Äthanol): $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$ ($\epsilon = 31\,000$);
UV (Eisessig): $\lambda_{\max} = 276.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21\,400$).

66 ist das einzige farbige Ringerweiterungsprodukt. Auch in Lösung bleibt die Farbe erhalten. Das UV-Spektrum in Cyclohexan zeigt bei 265.5 nm das Maximum der p-Bande der Aromaten. Bis etwa 320 nm fällt die Bande steil ab, um dann zu größeren Wellenlängen immer langsamer in der Extinktion abzunehmen. Erst bei 550 nm geht die Extinktion auf Null zurück. Dieser langwellige Ausläufer ist für die rote Farbe verantwortlich. In DMF und Äthanol ändert sich das Spektrum wenig. Man beobachtet eine geringe bathochrome Verschiebung der Bande. Wahrscheinlich wird die rote Farbe durch einen Charge transfer-Übergang hervorgerufen. Eine Mischung von Nitrobenzol und Dimethylanilin zeigt ebenfalls eine kräftig rote Farbe. In Eisessig ist 66 nur noch orange gefärbt. Im UV-Spektrum in Eisessig ist die p-Bande bathochrom verschoben und besitzt einen deutlich geringeren Extinktionskoeffizienten.

(HS J6) 4.093 mg Subst., 10.462 mg CO₂, 2.010 mg H₂O;
3.285 mg Subst., 0.284 ccm N₂ bei 27° und 735 Torr.
C₂₅H₂₃N₃O₄ (429.5) Ber. C 69.91 H 5.40 N 9.79
Gef. C 69.76 H 5.50 N 9.51

IX. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)

A. 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäuren

Allgemeine Vorschrift

Ausgehend von 0.4-0.6 mol Diarylketon-hydrazonen bereitete man

benzolische Lösungen von Diaryl-diazomethanen, die mit 0.6-0.9 mol Acrylsäure-äthylester bei Raumtemp. umgesetzt wurden (Lit. 31). Nach der Entfärbung wurden Lösungsmittel und überschüss. Dipolarophil abdestilliert. Die als gelbe Öle zurückbleibenden 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester wurden ohne Reinigung mit 0.8-1.1 mol Kaliumhydroxid in 0.9-1.2 l Äthanol zu den 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäuren verseift.

2,2-Di-(4-methyl-phenyl)-cyclopropan-carbonsäure (24):

Aus 104 g (0.46 mol) 4,4-Dimethyl-benzophenonhydrazon (Lit. 102) erhielt man nach Cycloaddition und anschließender Verseifung 85.2 g (69 %) 24 vom Schmp. 149-150°C (Lit. 110: 152-153°C) aus Äthanol.

2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropan-carbonsäure (25):

Von 100 g (0.39 mol) 4,4-Dimethoxy-benzophenonhydrazon (Lit. 103) gelangte man zu 46.7 g (40 %) 25 vom Schmp. 131-133°C (Lit. 110: 130.5-131°C) aus Petroläther (40-80°)/Methylenchlorid.

2,2-Di-(4-chlor-phenyl)-cyclopropan-carbonsäure (26):

Von 154 g (0.58 mol) 4,4-Dichlor-benzophenonhydrazon (Lit. 104) erhielt man analog 120.4 g (68 %) 26 vom Schmp. 169-171°C (Lit. 110: 170.5-171°C) aus Petroläther (40-80°)/Methylenchlorid.

B. 2,2-Diaryl-cyclopropylamin-hydrochloride

Allgemeine Vorschrift (Lit. 31)

Nach der Methode von WEINSTOCK (Lit. 39) gab man zur eisgekühlten Lösung von 20 mmol 2,2-Diaryl-cyclopropan-carbonsäure in 50 ml

Aceton 2.2 g (22 mmol) Triäthylamin in 50 ml Aceton. Darauf fügte man langsam 2.6 g (24 mmol) Chlorameisensäureäthylester in 10 ml Aceton zu, rührte 30 min bei 0°C und gab rasch 1.9 g (30 mmol) Natriumazid in 6 ml Wasser zu. Nach 1-stdg. Rühren bei 0°C goß man auf Eis und extrahierte das Carbonsäureazid mit Toluol.

Diese Lösung wurde nach Trocknen über Na_2SO_4 in einen im 95°-Bad befindlichen Kolben, der mit einer Destillationsbrücke verbunden war, getropft. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung beließ man die Reaktionslösung noch 1 h bei 95°C und destillierte anschließend das Lösungsmittel ab. In Abweichung der bei CAMELLA und SCHMOLKE (Lit. 31, 32) zitierten Arbeitsweise erwies es sich als günstig, die saure Hydrolyse der Isocyanate in Tetrahydrofuran statt in Dioxan vorzunehmen. Man erhielt die Hydrochloride auf diese Weise in größerer Reinheit. Dazu wurde 3 Std. mit 16 ml konz. Salzsäure in 40 ml Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt. Nach Einrotieren blieben die Hydrochloride zurück, die aus Äthanol mit Äther umgefällt wurden.

2,2-Di-(4-methyl-phenyl)-cyclopropylamin-hydrochlorid (27):

Abbau von 5.3 g (20 mmol) 24 führte zu 2.8 g 27 vom Schmp. 200-201°C (Zers.) (Lit. 31: 198-202°C).

2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropylamin-hydrochlorid (28):

Von 6.0 g (20 mmol) 25 gelangte man zu 3.0 g 28 vom Schmp. 194-196°C (Zers.) (Lit. 31: 190-192°C).

2,2-Di-(4-chlor-phenyl)-cyclopropylamin-hydrochlorid (29):

Aus 6.1 g (20 mmol) 26 erhielt man 3.1 g 29 vom Schmp. 206-208°C (Zers.) (Lit. 31: 209-210°C).

C. Azomethine

Allgemeine Vorschrift (Lit. 31, 32)

Ca. 5 mmol Hydrochlorid wurden mit 20 ml 10-proz. Natronlauge in das freie Amin umgewandelt. Man schüttelte das Amin gründlich in Äther ein und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. nahm man in 30 ml trockenem Benzol auf und setzte mit 1 Äquiv. des aromatischen Aldehyds in Gegenwart einer Spur p-Toluolsulfonsäure und 1 g Molekularsieb 4 Å (MERCK) um. Nach einer Nacht bei Raumtemp. filtrierte man und zog das Lösungsmittel ab. Anreiben des Rückstands mit wenig Äther oder Petroläther (40-80°) führte zu den kristallinen Azomethinen.

N-Benzyliden-[2,2-di-(4-methyl-phenyl)-cyclopropylamin] (30)

1.35 g (4.93 mmol) 27 wurden in das Amin überführt und mit 530 mg (4.99 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Man erhielt 1.10 g (69 %) 30. Aus Petroläther (40-80°) farblose Prismen vom Schmp. 56-58°C (Lit. 31: 58-59°C).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17\,800$)

N-Benzyliden-[2,2-di-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropylamin] (31)

Umsetzung des aus 1.50 g (4.91 mmol) 28 freigesetztenamins mit 530 mg (4.99 mmol) Benzaldehyd führte zu 1.32 g (74 %) 31. Aus

Petroläther (40-80°) farblose Prismen vom Schmp. 83-84°C (Lit. 31: 84-86°C).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17\,600$)

N-Benzyliden-[2,2-di-(4-chlor-phenyl)-cyclopropylamin] (32)

Ausgehend von 1.55 g (4.94 mmol) 29 gelangte man über das Amin nach Umsetzung mit 530 mg (4.99 mmol) Benzaldehyd zu 1.19 g (66 %) 32. Farblose Prismen aus Petroläther (40-80°) mit Schmp. 91-92°C (Lit. 31: 93-94°C).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 262.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18\,700$)

N-(4-Nitro-benzyliden)-[2,2-di-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropylamin] (33)

Aus 1.50 g (4.91 mmol) 28 wurde das Amin freigesetzt und mit 750 mg (4.96 mmol) 4-Nitro-benzaldehyd umgesetzt. Man erhielt nach Umkristallisieren aus Äthanol 1.25 g (63 %) 33. Gelbe Prismen vom Schmp. 93-95°C.

IR (KBr): 1608 (C=N ?); 1599, 1580 (aromat. Ringschwingungen); 1510, 1342 (NO₂); 1242, 1170 (C-O); 830, 818, 855, 846 (C₆H₄-Wagging); 750 cm⁻¹ (C-NO₂, scharf).

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 1.65$ (s, Azomethin-H), 1.9-3.3 (m, 12 arom. H), 6.37 (s, OCH₃ und 1 Ring-H), 7.7-8.4 (m, 2 Ring-H).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27\,700$), 285 (14 200), 304 (12 700).

(HS 108) 3.742 mg Subst., 9.839 mg CO₂, 1.850 mg H₂O;
3.495 mg Subst., 0.216 ccm N₂ bei 24° und 729 Torr.

C₂₄H₂₂N₂O₄ (402.4) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96
Gef. C 71.76 H 5.53 N 6.81

D. Ringerweiterung der Azomethine

Allgemeine Vorschrift

Man erhitzte eine Lösung der Azomethine unter Stickstoff 16-24 h auf 140-145°C. Man destillierte das Lösungsmittel im Hochvak. ab und nahm vom Rückstand das NMR-Spektrum auf. Die Reinigung der 1-Pyrroline 73-75 erfolgte durch Destillation im Hochvak., die des nicht mehr destillierbaren 76 durch PSC. Auch hier erfolgte die Prüfung des quantitativen Ablaufs der Ringerweiterung spektrophotometrisch, der vollständigen Isolierung der Pyrroline im präparativen Versuch wurde keine Bedeutung zugemessen.

1. 4,4-Di-(4-methyl-phenyl)-5-phenyl-1-pyrrolin (73)

200 mg (0.62 mmol) 30 in 5 ml Dekalin wurden 24 h auf 140-145°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Fremdbanden. Destillation bei 180-195°C/0.001 Torr ergab 109 mg (55 %) 73 als gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.05 (s, 2-H), 2.5-3.5 (m, 13 arom. H), 4.03 (s, 5-H), AB-Spektrum bei 6.32 und 7.08 (J = 17 Hz, 3-H₂), 7.70 (s, CH₃), 7.87 (s, CH₃). Die Ringprotonen-Signale sind durch Vicinal- bzw. Allylkopplung verbreitert.

UV (Dekalin): λ_{max} = 260 nm (ε = 1 540), 265 (1 470), 274.5 (1 140).

(HS K3) 3.319 mg Subst., 10.711 mg CO₂, 2.120 mg H₂O;
3.301 mg Subst., 0.130 ccm N₂ bei 23° und 726 Torr.

C₂₄H₂₃N (325.4) Ber. C 88.57 H 7.12 N 4.30
Gef. C 88.07 H 7.15 N 4.33

2. 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-5-phenyl-1-pyrrolin (74)

200 mg (0.56 mmol) 31 in 5 ml Dekalin wurden 24 h unter Stickstoff auf 140-145°C erhitzt. Im NMR-Spektrum des Rohprodukts waren keine Fremdbanden nachzuweisen. Destillation bei 190-210°C/0.001 Torr ergab 128 mg (64 %) 74 als gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.07 (s, 2-H), 2.5-3.7 (m, 13 arom. H), 4.07 (s, 5-H), AB-Spektrum bei 6.35 und 7.09 (J = 17 Hz, 3-H₂, beim Tieffeld-Teil Überlappung mit Methoxyl-Signalen), 6.27 (s, OCH₃), 6.37 (s, OCH₃).

UV (Dekalin): λ_{max} = 277.5 nm (ε = 2 590), 285 (2 300).

(HS K2) 3.880 mg Subst., 11.449 mg CO₂, 2.220 mg H₂O;
6.101 mg Subst., 0.220 ccm N₂ bei 24° und 725 Torr.

C₂₄H₂₃NO₂ (357.4) Ber. C 80.64 H 6.49 N 3.92
Gef. C 80.53 H 6.40 N 3.95

3. 4,4-Di-(4-chlor-phenyl)-5-phenyl-1-pyrrolin (75)

150 mg (0.41 mmol) 32 in 5 ml Dekalin wurden 16 h auf 140-145°C erhitzt. Das Rohprodukt zeigte ein NMR-Spektrum ohne Fremdbanden. Destillation bei 190-210°C/0.001 Torr ergab 91 mg (61 %) 75 als gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 8.

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3\,000$), Schulter bei 278 nm.

(HS K1) 4.507 mg Subst., 11.909 mg CO_2 , 1.880 mg H_2O ;

5.372 mg Subst., 0.177 ccm N_2 bei 24° und 725 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}$ (366.3) Ber. C 72.13 H 4.67 N 3.82

Gef. C 72.11 H 4.67 N 3.61

4. 4,4-Di-(4-methoxy-phenyl)-5-(4-nitro-phenyl)-1-pyrrolin (76)

300 mg (0.75 mmol) 33 wurden, abweichend von der allgemeinen Vorschrift, in 10 ml Toluol 3 d auf $115\text{--}120^\circ\text{C}$ erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Fremdbanden. Die Aufarbeitung mit PSC (2 Platten, Benzol/Essigester 9:1 als Laufmittel, 1mal Entwickeln) ergab 125 mg (42 %) 76 als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.92$ (s, 2-H), 1.9-3.6 (m, 12 arom. H), 3.92 (s, 5-H), AB-Spektrum bei 6.28 und 6.98 ($J = 18 \text{ Hz}$, Tieffeldzweig liegt unter Methoxyl-Signalen, 3-H₂), 6.23 (s, OCH_3), 6.37 (s, OCH_3).

UV (Dekalin): $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11\,800$), Schulter bei 285 nm.

X. Zur Ringerweiterung der N-(4-Nitro-benzyliden)-1,2-diphenyl-cyclopropylamine

Allgemeine Vorschrift

Ca. 300 mg der Azomethine 81 bzw. 82 wurden unter Stickstoff in absol. Benzol bzw. Mesitylen wie angegeben thermolysiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels nahm man vom Rückstand das NMR-Spektrum in CDCl_3 auf. Zur Ermittlung des cis-trans-Pyrrolin-Verhältnisses 83:84 zeichnete man die Integrale der 5-H-Signale im 5fach gedehnten Spektrum auf.

1. Ringerweiterung in Benzol, 70°C

a) 295.0 mg (0.86 mmol) 81 wurden in 10 ml absol. Benzol 15.5 h auf 70°C erhitzt. Die NMR-Analyse ergab ein cis-trans-Verhältnis 83:84 von 11:89.

b) 161.0 mg (0.47 mmol) 82 wurden unter den gleichen Bedingungen umgelagert. Das NMR-spektroskopisch ermittelte Verhältnis 83:84 betrug 22:78.

2. Ringerweiterung in Mesitylen, 60°C

a) 302.3 mg (0.88 mmol) 81 in 3 ml Mesitylen wurden 48 Std. auf 60°C erhitzt. Das Pyrrolin-Verhältnis 83:84 wurde zu 13:87 ermittelt.

b) Die Thermolyse von 308.3 mg (0.90 mmol) 82 führte unter den gleichen Bedingungen zu einem 83/84-Gemisch im Verhältnis 27:73.

3. Ringerweiterung in Mesitylen, 150°C

a) 305.2 mg (0.89 mmol) 81 in 3 ml Mesitylen wurden 60 s auf 150°C erwärmt. 83 und 84 entstanden im Verhältnis 11:89.

b) Unter gleichen Bedingungen führte die thermische Umlagerung von 289.0 mg (0.85 mmol) 82 zu einem 31:69-Gemisch von 83 und 84.

XI. [3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis- und trans-1,2-diphenyl-
cyclopropylamine)

A. Darstellung

[β,β -D₂] α -Phenylacrylsäure-äthylester

Durch Esterkondensation von Phenylelessigsäure-äthylester mit Oxalsäure-diäthylester nach Lit. 40, 41 gelangte man zum Natriumsalz des 3-Carbäthoxy-3-phenyl-brenztraubensäure-äthylesters, das abfiltriert und mit Äther gründlich zur Entfernung des nicht umgesetzten Phenylelessigesters gewaschen wurde.

Aus 169 g (0.59 mol) des Na-Salzes wurde mit 208 ml halbkonz. HCl der 3-Carbäthoxy-3-phenyl-brenztraubensäure-äthylester freigesetzt und in Äther eingeschüttelt. Nach Abziehen des Äthers in der Kälte trocknete man den rohen Ester 2 h im Hochvak. Man versetzte anschließend mit 234 ml D₂O (99,9-proz.) und 65 ml 30-proz. d₂-Formalin-Lösung (ca. 10-proz. Überschuß) und tropfte bei Raumtemp. unter Rühren in 30 min eine Lösung von 65 g frisch geglühtem K₂CO₃ in 117 ml D₂O zu. Nach 2-std. Rühren extrahierte man mit Äther, wusch die org. Phase mit Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Destillation ergab 77 g (73 %) farblosen [β,β -D₂] α -Phenylacrylsäure-äthylester mit Sdp. 115-118°C/12 Torr. Das Produkt ist innerhalb der NMR-Nachweisgrenze quantitativ deuteriert.

[3,3-D₂]1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäuren

Man bereitete aus 134.6 g (0.61 mol) Azibenzil eine äther. Lösung von Phenyl-diazomethan (Lit. 98) und tropfte unter Rühren 75.2 g

(0.42 mol) $[\beta, \beta -D_2] \alpha$ -Phenylacrylsäure-äthylester zu. Nach Beendigung der Gasentwicklung ließ man über Nacht stehen und zerstörte überschüss. Phenyl-diazomethan mit Eisessig. Nach Einengen wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 103.5 g (91 %) des $[3,3-D_2]1,2$ -Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylesters als gelbes Öl mit Sdp. $124-136^\circ C/0.01$ Torr. Anhand des NMR-Spektrums wurde das Verhältnis von cis-Ester 34 zu trans-Ester 38 zu 33:67 bestimmt.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.5-3.4$ (aromat. H), 5.93 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 (cis)), 6.05-6.57 (ABX₃-Spektrum, CH_2 (trans)), 6.92 (s, verbreitert, Ring-H(cis)), 7.31 (s, verbreitert, Ring-H(trans)), 8.92 (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3 (cis)), 9.29 (t, $J = 7.5$ Hz, CH_3 (trans)).

114 g (0.43 mol) des Estergemisches wurden 90 min mit 704 ml 5-proz. methanol. Natriumhydroxid unter Rückfluß gekocht. Anschließend zog man das Lösungsmittel ab, gab zum Rückstand Wasser und säuerte an. Das ausfallende Öl erstarrte und wurde abgetrennt. Umkristallisation aus Äthanol lieferte 25.5 g (25 %) cis-Säure 35 in farblosen Nadeln mit Schmp. $227-229^\circ C$.

Nach Eindampfen der Mutterlauge wurde der ölige Rückstand 15 h mit 42 g Natriumhydroxid in 262 ml Äthanol und 212 ml Wasser weiter verseift. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben und ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol 61.6 g (60 %) trans-Säure 39, farblose Prismen mit Schmp. $141-143^\circ C$.

[3,3-D₂]cis-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid (36)

Bei 0°C gab man zur Lösung von 5.83 g (24.3 mmol) 35 in 188 ml Aceton eine Lösung von 2.93 g (29.0 mmol) Triäthylamin in 50 ml Aceton und tropfte unter Rühren 3.55 g (32.7 mmol) Chlorameisensäure-äthylester zu. Nach 30 min wurden 2.4 g (37 mmol) Natriumazid in 9 ml Wasser zugefügt. Man rührte eine weitere h bei 0°C und goß dann auf Eis. Das ölige Azid wurde in Toluol eingeschüttelt, die Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat in einen im 95°-Bad befindlichen Kolben getropft, der mit einer Destillationsbrücke verbunden war. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung destillierte man das Lösungsmittel ab und ließ die Lösung des Isocyanats in 20 ml Tetrahydrofuran und 8 ml konz. Salzsäure bei Raumtemp. über Nacht stehen. Beim Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte 36 aus. Umfällen aus Äthanol/Äther lieferte 4.94 g (82 %) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 180-183°C (Zers.).

[3,3-D₂]trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid (40)

12.0 g (119 mmol) Triäthylamin in 200 ml Aceton wurden, wie für 36 beschrieben, zur Lösung von 24.0 g (100 mmol) 39 in 200 ml Aceton und 17.5 ml Wasser gegeben. Die Umsetzung mit 14.5 g (134 mmol) Chlorameisensäure-äthylester in 50 ml Aceton und 10.0 g (154 mmol) Natriumazid in 36 ml Wasser führte wie oben zum Isocyanat. Zur Hydrolyse wurde es 3 Std. in 250 ml Tetrahydrofuran und 60 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Man erhielt 17.0 g (69 %) 40 nach Umfällen aus Äthanol/Äther als farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 167-171°C (Zers.).

[3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropyl-amin (37)

Aus 2.47 g (10.0 mmol) 36 wurde, wie in Kap. IX.C. beschrieben, das Amin freigesetzt und mit 1.51 g (10.0 mmol) 4-Nitro-benzaldehyd umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 2.25 g (65 %) 37 als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 125-126°C.

¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 3

[3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropyl-amin (41)

In gleicher Weise erhielt man aus 2.47 g (10.0 mmol) 40 und 1.51 g (10.0 mmol) 4-Nitro-benzaldehyd 2.30 g (67 %) 41. Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 115-116°C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 1.9-3.0$ (m, 14 arom. H und Azomethin-H), 7.12 (s, 2-H).

B. Ringerweiterung der Azomethine

500 mg (1.45 mmol) 41 in 10 ml Toluol erhitzte man unter Stickstoff 20 min auf 100°C. Die Aufarbeitung des Rückstands mit PSC führte zwar zur Trennung der 1-Pyrroline, die aber nach Ausweis des NMR-Spektrums nicht mehr vollständig deuteriert waren.

Zur Thermolyse wurden 200 mg (0.58 mmol) 37 bzw. 41 in 0.5 ml CDCl₃ gelöst, unter Stickstoff in ein NMR-Rohr gebracht und nach dem Zerschmelzen 4 h auf 80°C erhitzt. Das NMR-spektroskopisch anhand der 5-H-Signale ermittelte cis-trans-Pyrrolin-Verhältnis betrug bei

der Thermolyse von 37 15:85, bei der Thermolyse von 41 26:74.

XII. N-Alkyliden-(cis- und trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamine)

A. Azomethine

1. N-Isobutyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (42) (Lit. 43)

1.00 g (4.07 mmol) cis-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid wurden mit 20 ml 10-proz. Natronlauge in das freie Amin umgewandelt. Man schüttelte das Amin gründlich in Äther ein und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Äthers im Vak. nahm man in 30 ml trockenem Benzol auf und setzte mit 0.30 g (4.2 mmol) frisch destilliertem Isobutyraldehyd in Gegenwart einer Spur p-Toluolsulfonsäure und 1 g Molekularsieb 4 Å (MERCK) um. Nach einer Nacht bei Raumtemp. filtrierte man und zog das Lösungsmittel ab. Man erhielt 880 mg (81 %) 42; aus Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 76-77.5°C (Lit. 43: 76-77.5°C). Die Elementaranalysen finden sich schon bei PANKE (Lit. 43).

2. N-Isobutyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (46) (Lit. 43)

In gleicher Weise gelangte man von 1.00 g (4.07 mmol) trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid und 0.30 g (4.2 mmol) Isobutyraldehyd zu 960 mg (88 %) 46, das nicht kristallisierte. Farbloses Öl, das sich bei Raumtemp. langsam zersetzte.

3. [3,3-D₂]N-Isobutyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (44)

Analog erhielt man aus 1.00 g (4.04 mmol) 36 und 0.30 g (4.2 mmol) Isobutyraldehyd 860 mg (79 %) 44. Farblose Prismen aus Äthanol mit Schmp. 71-72°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.7\text{--}3.3$ (m, 10 arom. H und 1 Azomethin-H), 7.20 (s, 2-H), 7.3-7.9 (m, Isopropyl-CH), 9.03 (d, $J = 7.0$ Hz, Isopropyl- CH_3).

4. [3,3- D_2]N-Isobutyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (48)

Aus 1.00 g (4.04 mmol) 40 und 0.30 g (4.2 mmol) Isobutyraldehyd erhielt man 999 mg (92 %) 48 als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.6\text{--}3.1$ (m, 10 arom. H), 3.00 (d, 1 Azomethin-H, $J = 4.2$ Hz), 7.37 (s, 2-H), 7.5-8.1 (m, Isopropyl-CH), 9.22 (d, $J = 6.5$ Hz, Isopropyl- CH_3).

5. N-Neopentyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (43)

Die Umsetzung von 1.00 g (4.07 mmol) cis-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid mit 0.36 g (4.2 mmol) Pivalaldehyd führte zu 860 mg (75 %) 43. Farblose Nadeln aus Äthanol mit Schmp. $118\text{--}120^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 5.

(Bp 3) 4.573 mg Subst., 14.514 mg CO_2 , 3.400 mg H_2O

3.422 mg Subst., 0.157 ccm N_2 bei 26° und 731 Torr

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05

Gef. C 86.62 H 8.32 N 5.04

6. N-Neopentyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (47)

Ebenso gelangte man ausgehend von 1.00 g (4.07 mmol) trans-1,2-Diphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid und 0.36 g (4.2 mmol) Pivalaldehyd zu 920 mg (81 %) 47. Farblose Nadeln aus Äthanol mit Schmp. $48\text{--}49^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 4.

(Bp 2) 4.581 mg Subst., 14.596 mg CO_2 , 3.430 mg H_2O
3.306 mg Subst., 0.157 ccm N_2 bei 25° und 717 Torr
 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05
Gef. C 86.95 H 8.38 N 5.13

7. [3,3- D_2]N-Neopentyliden-(cis-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (45)

1.00 g (4.03 mmol) 36 wurden mit 0.36 g (4.2 mmol) Pivalaldehyd umgesetzt. Man gelangte zu 760 mg (67 %) 45. Farblose Prismen aus Äthanol mit Schmp. $120-122^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 5.

8. [3,3- D_2]N-Neopentyliden-(trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamin) (49)

1.00 g (4.04 mmol) 40 und 0.36 g (4.2 mmol) Pivalaldehyd reagierten zu 980 mg (87 %) 49. Farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 4.

B. Ringerweiterung und sterischer Ablauf

Allgemeine Vorschrift

0.5-1.0 g cis- bzw. trans-Azomethin wurden in 5 ml Chlorbenzol 24 h unter Stickstoff auf $120-125^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. nahm man von den öligen Rohprodukten die NMR-Spektren in CDCl_3 auf und bestimmte das Verhältnis der cis-trans-Pyrroline.

1. 2,4r-Diphenyl-5c-isopropyl-1-pyrrolin (115) und 2,4r-Diphenyl-5t-isopropyl-1-pyrrolin (116)

PANKE (Lit. 43) gelang es, die beim Erhitzen der Azomethine 42 und 46 gebildeten Pyrroline 115 und 116 durch PSC zu trennen und durch NMR-Spektrum und Analyse zu charakterisieren. PANKE ordnete die Struktur umgekehrt zu. Aus den auf S. 101 dargestellten Gründen halte ich die dort getroffene Zuordnung für vernünftiger.

cis-Isomeres 115:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.1-2.9$ (10 arom. H), 5.9-6.3 und 6.3-6.5 (m, 4- und 5-H), 6.6-6.9 (m, 3-H₂), 7.9-8.7 (m, Isopropyl-CH), 8.86 und 9.18 (2 d, $J = 6.0$ Hz, Isopropyl-CH₃).

trans-Isomeres 116:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.1-3.0$ (10 arom. H), 5.6-6.0 und 6.3-7.1 (m, 4-, 5-H, 3-H₂), 7.6-8.5 (m, Isopropyl-CH), 8.98 und 9.03 (2 d, $J = 6.5$ Hz, Isopropyl-CH₃).

a) 880 mg (3.34 mmol) 42 erhitzte man 24 h in 5 ml Chlorbenzol auf 120-125°C. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte außer den Signalen von 115 und 116 keine fremden Signale. Das Spektrum wurde photokopiert und das Verhältnis von 115 und 116 durch Ausschneiden und Wägen der Tieffeld-H bestimmt. cis- und trans-Pyrrolin wurden im Verhältnis 24:76 gebildet. Destillation des Rohprodukts bei 153-158°C/0.001 Torr ergab 460 mg (52 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

b) Beim 24-stdg. Erhitzen von 960 mg (3.65 mmol) 46 erhielt man ein Rohprodukt, dessen NMR-Spektrum keine Fremdbanden zeigte. Das wie oben bestimmte Verhältnis von cis- zu trans-Pyrrolin betrug 55:45.

Destillation des Rohprodukts bei 140-151°C/0.001 Torr ergab 830 mg (87 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

2. [3,3-D₂]2,4r-Diphenyl-5c-isopropyl-1-pyrrolin (114) und

[3,3-D₂]2,4r-Diphenyl-5t-isopropyl-1-pyrrolin (117)

a) 510 mg (1.92 mmol) 44 wurden 24 h bei 125°C thermisch umgelagert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels in CDCl₃ aufgenommene NMR-Spektrum zeigte nur die Signale von 114 und 117. Nach Ausweis der 5-H-Signale betrug das Verhältnis von cis- zu trans-Pyrrolin 26:74. Destillation bei 132-138°C/0.001 Torr führte zu 310 mg (61 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

b) In gleicher Weise wurden 990 mg (3.73 mmol) 48 thermisch umgelagert. Auch hier ließ das NMR-Spektrum des Rohprodukts darauf schließen, daß die Ringerweiterung einheitlich erfolgte. Das cis-trans-Pyrrolin-Verhältnis betrug 55:45. Destillation bei 135-148°C/0.001 Torr ergab 700 mg (71 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

114 und 117 ließen sich nicht durch PSC trennen. An Kieselgel erfolgte H-D-Austausch.

3. 2,4r-Diphenyl-5c-tert.-butyl-1-pyrrolin (119) und 2,4r-Diphenyl-

5t-tert.-butyl-1-pyrrolin (120)

a) 2.48 g (8.94 mmol) 47 und 300 mg (1.08 mmol) 43 wurden in 8 ml Chlorbenzol wie üblich auf 125°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man nach Destillation bei 143-145°C/0.001 Torr 2.30 g (83 %) öliges Pyrrolingemisch. Aus 1.46 g dieses Gemischs

kristallisierten 350 mg 120. Aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 81-82°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 15.

(Bp 2T) 4.664 mg Subst., 14.753 mg CO_2 , 3.430 mg H_2O

3.362 mg Subst., 0.162 ccm N_2 bei 26° und 731 Torr

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05

Gef. C 86.33 H 8.23 N 5.29

Die Mutterlauge engte man ein und arbeitete durch PSC (5 Platten, Benzol als Laufmittel, 1mal Entwickeln) auf. Aus der oberen Hauptzone isolierte man 119 als fast farbloses Öl. Destillation bei 143-145°C/0.001 Torr ergab 270 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 14.

(Bp 3T) 4.056 mg Subst., 12.906 mg CO_2 , 3.080 mg H_2O

3.763 mg Subst., 0.175 ccm N_2 bei 26° und 720 Torr

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.59 H 8.36 N 5.05

Gef. C 86.84 H 8.49 N 5.03

b) 200 mg (0.72 mmol) 43 wurden wie üblich thermisch umgelagert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels nahm man vom Rückstand das NMR-Spektrum auf und bestimmte das Verhältnis von cis- zu trans-Pyrrolin aus den Peakhöhen der tert.-Butyl-H-Signale. Die Bestimmung ergab ein Verhältnis von 29:71. Destillation bei 140-143°C/0.001 Torr ergab 110 mg (55 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

c) 920 mg (3.32 mmol) 47 unterwarf man wie üblich der Thermolyse. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts wies 119 und 120 im Verhältnis 61:39 aus. Destillation bei 143-148°C/0.001 Torr lieferte 530 mg (58 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung.

4. [3,3-D₂]2,4_r-Diphenyl-5_c-tert.-butyl-1-pyrrolin (118) und
[3,3-D₂]2,4_r-Diphenyl-5_t-tert.-butyl-1-pyrrolin (121)

a) 560 mg (2.01 mmol) 45 wurden wie üblich bei 125°C isomerisiert. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts wies 118 und 121 im Verhältnis 29:71 aus. Destillation bei 155-158°C/0.001 Torr ergab 340 mg (61 %) Pyrrolingemisch gleicher Zusammensetzung. Eine Trennung von 118 und 121 mit PSC war nicht möglich, da an Kieselgel H,D-Austausch erfolgte.

b) 1.10 g (3.94 mmol) 49 unterwarf man der Umlagerung in Chlorbenzol. Nach Ausweis des NMR-Spektrums des Rohprodukts lagen 118 und 121 im Verhältnis 60:40 vor. Destillation bei 145-158°C/0.001 Torr lieferte 0.81 g (74 %) Pyrrolingemisch mit gleicher Zusammensetzung.

XIII. Versuche zur FIRESTONE-Hypothese

A. Zum sterischen Ablauf der Addition des Benzonitril-(4-nitrobenzylids) an Styrol

Es galt, den sterischen Ablauf der Nitril-ylid-Cycloaddition und der Ringerweiterung von 81 und 82 unter exakt gleichen Bedingungen auszuführen. Die früher bei 20°C ausgeführte Cycloaddition (Lit. 30) wurde daher bei 70°C wiederholt.

Die Lösung von 1.37 g (5.00 mmol) N-(4-Nitro-benzyl)-benzimidssäure-chlorid (Lit. 78) in 7.5 ml frisch dest. Styrol tropfte man unter Stickstoff in 30 min zu der gerührten und auf 70°C erhitzten Lösung von 0.76 ml (5.5 mmol) Triäthylamin in 5 ml Styrol. Nach 2 h Rühren bei 70°C wurde vom Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Nach dem Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser, 2 N Natronlauge und Wasser wurde eingeeengt und das Styrol im Hochvak. abdestilliert. Den öligen Rückstand digerierte man mit kaltem Äthanol, filtrierte, zog das Lösungsmittel ab und trocknete im Hochvak. Zu 1.6261 g des Rohprodukts wog man 246.2 mg 2-Methylnaphthalin zu. Das in CDCl_3 aufgenommene NMR-Spektrum gestattete anhand der 5-H-Signale von 83 und 84 und des CH_3 -Signals des Standards die Ausbeute-Ermittlung. Auch das cis-trans-Pyrrolin-Verhältnis wurde aus den Integralen der 5-H-Signale im 5fach gedehnten Spektrum bestimmt. Die Auswertung ergab 58 % eines 66:34-Gemischs.

Künstliches Gemisch: Man löste 29.9 mg 83 und 131.8 mg 84 in CDCl_3 und nahm das NMR-Spektrum auf. Das cis-trans-Verhältnis wurde wie oben bestimmt und ergab sich zu 20.4:79.6 (Ber. 18.5:81.5).

B. Konkurrenz von Styrol und Methyl-acrylat um das Nitril-ylid

Zu 1.20 g (4.36 mmol) N-(4-Nitro-benzyl)-benzimidssäure-chlorid in 4 ml absol. Benzol wurden 5.20 g (50.0 mmol) Styrol und 4.30 g (49.9 mmol) Methyl-acrylat (jeweils frisch dest., ohne Stabilisator) gegeben. Der gerührten Lösung ließ man unter Stickstoff bei Raumtemp. 0.76 ml (5.5 mmol) Triäthylamin in 2 ml absol. Benzol 10 min zufließen. Die Salzabscheidung setzte nach wenigen min ein. Nach 4 h wurde filtriert und mit Benzol gewaschen.

Die organische Phase wusch man mit Wasser, 2N NaOH und Wasser. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Hochvak. zur Trockene gebracht. Die Auswertung des in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektrums ergab, daß ausschließlich die Acrylester-Addukte 125 und 126 entstanden waren. Das 5-H-Signal des trans-Styrol-Addukts 84 sollte mit τ 4.65 bei höherem Feld getrennt von den 5-H-Signalen des Acrylester-Addukts (τ 4.21 für das Dublett des cis-Isomeren 125, τ 4.42 für das des trans-Isomeren 126) erscheinen. Auch bei maximaler Verstärkung ist das 5-H-Signal von 84 nicht nachzuweisen. Nimmt man die Nachweisgrenze von 84 zu 5 % an, so ergibt sich eine Konkurrenzkonstante von mindestens 20.

Die mit 2-Methyl-naphthalin als Standard ermittelte Ausbeute betrug 74 %. Das cis-trans-Verhältnis 125:126 wurde anhand der Peakhöhen der Estersignale bestimmt und ergab 67:33.

C. Ringerweiterung der N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropylamine) in Methyl-acrylat

a) 273.4 mg (0.80 mmol) 81 wurden unter Stickstoff in 10 ml Methyl-acrylat gelöst und 15.5 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels digerierte man mit kaltem Äthanol und filtrierte von einem zähen, gummiartigen Rückstand ab. Man entfernte das Äthanol im Vak. und brachte im Hochvak. zur Trockene (250.4 mg). Das in CDCl_3 aufgenommene NMR-Spektrum zeigte nur die Signale der Ringerweiterungsprodukte 83 und 84. Signale der Acrylester-Addukte 125 und 126 ließen sich nicht nachweisen. Die Ermittlung des Verhältnisses von 83 zu 84 erfolgte, wie in Kap. X beschrieben, und ergab 11:89.

b) 302.0 mg (0.88 mmol) 82 wurden wie oben auf 70°C erhitzt. Man arbeitete in gleicher Weise auf und brachte im Hochvak. zur Trockene (276.8 mg). Auch hier zeigte das NMR-Spektrum nur die Signale von 83 und 84, und zwar im Verhältnis 23:77.

XIV. N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine)

A. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester (50)

52.0 g (265 mmol) Benzophenonhydrazon wurden mit gelbem Quecksilberoxid zum Diphenyl-diazomethan oxidiert. Bei Raumtemp. setzte man dessen Lösung in 600 ml Benzol mit 84.5 g (480 mmol) α -Phenylacrylsäure-äthylester um. Nach 16 h war die Stickstoffentwicklung beendet und die Lösung nur noch gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen α -Phenylacrylsäure-äthylesters destillierte man im Hochvak. Bei 170-195°C/0.001 Torr erhielt man 77.4 g (85 %) 50 als gelbes Öl, das beim Anreiben mit Äthanol kristallisierte. Aus Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 82-83°C (Lit. 31: 80-82°C).

B. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure (51)

149 g (435 mmol) 50 wurden mit 72 g Kaliumhydroxid in 900 ml Äthanol und 90 ml H₂O 100 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend rotierte man das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in Wasser auf und säuerte mit 2N HCl an. Die rohe Säure wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 124 g (91 %) farblose Prismen mit Schmp. 214-217°C (Lit. 31: 212-214°C).

C. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin-hydrochlorid (52)

Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 12.6 g (40.1 mmol) 51 in 90 ml Aceton gab man unter Rühren 5.1 g (50 mmol) Triäthylamin in 90 ml Aceton. Langsam wurden 6.1 g (56 mmol) Chlorameisensäure-äthylester in 20 ml Aceton zugetropft. Man rührte 30 min bei 0°C, versetzte mit 4.2 g (65 mmol) Natriumazid in 16 ml H₂O und rührte eine weitere h bei 0°C. Man goß nun auf Eis und nahm das Säureazid in Benzol auf. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde die Lösung 90 min auf 75°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand 4 h mit 20 ml konz. Salzsäure und 75 ml Tetrahydrofuran unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen und Anreiben mit Äther kristallisierten 7.7 g (60 %) 52, das aus Äthanol/Äther umgefällt wurde. Farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 166-170°C (Zers.).

(HS 156) 3.250 mg Subst., 9.316 mg CO₂, 1.900 mg H₂O;

4.151 mg Subst., 0.165 ccm N₂ bei 23° und 735 Torr.

C₂₁H₂₀ClN (321.8) Ber. C 78.36 H 6.26 N 4.35

Gef. C 78.23 H 6.54 N 4.43

D. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin (53)

3.10 g (9.63 mmol) 52 wurden mit 40 ml 10-proz. Natronlauge versetzt. Mit je 40 ml Äther wurde das Amin 53 3mal extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 2.02 g (74 %) 53. Aus Petroläther (40-80°) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99-100°C (Lit. 31: 100-101°C).

E. Darstellung und Ringerweiterung der Azomethine

1. N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamin) (54)

990 mg (3.47 mmol) 53 wurden in 40 ml absol. Äther gelöst und in Gegenwart von 2 g Molekularsieb 4 Å (MERCK) und einer Spur p-Toluol-sulfonsäure mit 524 mg (3.47 mmol) 4-Nitro-benzaldehyd umgesetzt. Nach 3 h bei -5°C zog man das Lösungsmittel ab und erhielt 54 als gelbes Öl, das nicht kristallisierte und bei -30°C aufbewahrt wurde.

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$.

2. 5-(4-Nitro-phenyl)-2,4,4-triphenyl-1-pyrrolin (56)

Ließ man 400 mg des rohen 54 24 h bei Raumtemp. stehen, so isolierte man nach Anreiben mit Petroläther ($40-80^{\circ}$) 230 mg (58 %) 56. Aus Äther/Petroläther ($40-80^{\circ}$) blaßgelbe Prismen mit Schmp. $116-118^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 17.

UV (Dekalin): $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20\,800$).

(HS 199) 3.779 mg Subst., 11.080 mg CO_2 , 1.810 mg H_2O ;
 3.358 mg Subst., 0.206 ccm N_2 bei 24° und 712 Torr.
 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (418.5) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69
 Gef. C 80.02 H 5.36 N 6.60

3. 5-(9-Anthryl)-2,4,4-triphenyl-1-pyrrolin (57)

Zur Lösung von 990 mg (3.47 mmol) 53 in 30 ml absol. Äther gab man bei Raumtemp. eine Lösung von 716 mg (3.48 mmol) 9-Anthracen-carb-aldehyd in 20 ml absol. Äther sowie 2 g Molekularsieb 4 Å (MERCK)

und eine Spur p-Toluolsulfonsäure. Über Nacht waren feine, gelbe Nadeln ausgefallen, bei denen es sich jedoch nicht um das Azomethin 55, sondern um das Ringerweiterungsprodukt 57 handelte. Man erhielt 1.18 g (72 %) 57 mit Schmp. 233-235°C. Bei einer Wiederholung des Versuchs bei 0°C wurden nach 3 h die Ausgangskomponenten zurückisoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7-3.6 (m, 24 arom. H und 5-H), AB-Spektrum bei 5.25 und 6.25 (J = 18 Hz, 3-H₂); A- und B-Teil sind mit 2 bzw. 1 Hz durch Homoallylkopplung aufgespalten.

(HS 190) 3.759 mg Subst., 12.528 mg CO₂, 1.920 mg H₂O;
4.788 mg Subst., 0.141 ccm N₂ bei 24° und 724 Torr.

C ₃₆ H ₂₇ N (473.6)	Ber.	C	91.30	H	5.75	N	2.99
	Gef.	C	90.96	H	5.72	N	3.22

XV. Zur thermischen Isomerisierung des 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamins (53)

1. Isomerisierung in absol. Benzol

a) 600 mg (2.10 mmol) 53 wurden unter Stickstoff in 20 ml absol. Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 190-200°C/0.001 Torr erhielt man 210 mg (35 %) 1-Imino-1,3,3-triphenylpropan (134), das an Luft rasch unter NH₃-Entwicklung hydrolysierte.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2-3.1 (m, 15 arom. H und NH), 5.55 (t, J = 7.6 Hz, β -H), 6.57 (d, J = 7.6 Hz, α -H₂).

(HS 163) 4.290 mg Subst., 13.910 mg CO₂, 2.600 mg H₂O;
7.355 mg Subst., 0.313 ccm N₂ bei 25° und 717 Torr

$C_{21}H_{19}N$ (285.4)	Ber.	C	88.38	H	6.71	N	4.91
	Gef.	C	88.49	H	6.78	N	4.60

b) Die Ausbeute der Bildung von 134 wurde mit Diphenylmethan als Standard NMR-spektroskopisch bestimmt. Dazu wurden 212.7 mg 53 und 127.7 mg Diphenylmethan in 0.75 ml absol. Benzol gelöst. Gemessen wurden die Intensitäten des A-Teils der 3-H₂ von 53 bei τ 7.72 bzw. des Dubletts der α -H₂ von 134 bei τ 6.57 gegenüber dem Standard, und zwar im 2fach gedehnten Spektrum durch Maschinenintegration. Die durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse ermittelte Ausbeute betrug 60 %.

c) ca. 100 mg 53 wurden in 3 ml absol. Benzol gelöst und 5 h auf 70°C erhitzt. Das Massenspektrum wurde wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von 134 von dieser Lösung aufgenommen und zeigt den Haupt-Molekülpeak bei 285. Ein weiterer Molekülpeak liegt bei 553.

d) Erhitzte man eine Lösung von 200 mg 53 in 0.45 ml C₆D₆ und zeichnete im Anschluß daran das NMR-Spektrum auf, so war das bekannte Spektrum des Imins 134 zu erkennen. Bei großer Verstärkung erschien außerdem ein AB-System bei τ 4.83 und 5.17 mit J = 8.0 Hz.

2. Isomerisierung in Methanol

500 mg (1.75 mmol) 53 wurden unter Stickstoff in 10 ml absol. Methanol gelöst. Nach 2 d bei Raumtemp. zog man das Lösungsmittel ab, brachte im Hochvak. zur Trockene und nahm das NMR-Spektrum in CDCl₃ auf. Wieder waren die bekannten Signale des Imins 134 zu erkennen, bei großer Verstärkung auch das AB-Spektrum des zweiten Produkts.

3. Isomerisierung in d₄-Methanol

212 mg (0.74 mmol) 53 wurden unter Stickstoff in 0.7 ml d₄-Methanol im NMR-Rohr eingeschmolzen. Das sofort aufgenommene NMR-Spektrum zeigte, daß die Amino-H rasch gegen Deuterium ausgetauscht wurden. Das Singulett der NH₂-Gruppe von 53 bei τ 8.46 war verschwunden, dafür erschien bei τ 5.43 ein Signal, das vom OH des Alkohols stammt.

Man ließ bei Raumtemp. stehen und nahm von Zeit zu Zeit das NMR-Spektrum auf. Die Reaktion verlief deutlich langsamer als in Methanol. Die Signale der Ring-H von 53 nahmen langsam ab, jedoch erschienen keine Produktsignale. Lediglich das OH-Signal wuchs in dem Maß, in dem die Signale von 53 abnahmen.

4. Ringöffnung in Benzonitril

200 mg (0.70 mmol) 53 wurden mit tert.-Butyl-benzol als zugewogenem Standard in 0.5 ml Benzonitril im NMR-Rohr eingeschmolzen und 3 d auf 70° erwärmt. Die mit Hilfe des Standards ermittelte Ausbeute an 134 betrug 58 %.

5. Ringöffnung und Hydrolyse in wäbr. Tetrahydrofuran

845 mg (2.96 mmol) 53 kochte man in 50 ml 80-vol.-proz. wäbr. Tetrahydrofuran 3 d unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 770 mg (91 %) β,β -Diphenyl-propiophenon (135). Farblose Prismen aus Petroläther (40-80°) mit Schmp. 89-92°C (Lit. 111: 92°C).

6. Ringöffnung in Benzol und anschließende Hydrolyse in Tetrahydrofuran/Wasser

Man löste 999 mg (3.50 mmol) 53 in 50 ml absol. Benzol und erhitzte die Lösung unter Stickstoff 5 h auf 70°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels versetzte man den öligen Rückstand mit 60 ml Tetrahydrofuran/Wasser (2:1) und ließ 3 d bei Raumtemp. stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierten aus Petroläther (40-80°) 541 mg (54 %) 135.

7. Isomerisierung in Benzol und anschließende Hydrolyse in wäßr. saurem Tetrahydrofuran

1.00 g (3.51 mmol) 53 löste man unter Stickstoff in 50 ml absol. Benzol und kochte 4.5 h unter Rückfluß. Nach Abrotieren des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 40 ml Tetrahydrofuran und 20 ml 2 N H₂SO₄ auf und ließ 3 d bei Raumtemp. stehen. Man extrahierte mit Äther, trocknete und rotierte ein. Den kristallinen Rückstand löste man aus Petroläther (40-80°) um und erhielt so 772 mg (77 %) 135. Durch Destillation des Mutterlaugen-Rückstands bei 190°C/0.001 Torr erhielt man weitere 76 mg 135, zusammen 84 %.

XVI. Reaktionskinetische Untersuchungen

A. 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane

Die Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane verfolgte man UV-spektrophotometrisch. Nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

E = Extinktion

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

c = molare Konzentration der Lösung

d = Schichtdicke der Lösung (cm)

ist die Extinktion E der Konzentration c bei konstanter Schichtdicke proportional. Nachdem man sich von der Gültigkeit dieses Gesetzes anhand von Verdünnungsreihen überzeugt hatte, verfolgte man die Ringerweiterungsgeschwindigkeit durch die Konzentrationsabnahme der Styryl-cyclopropane bei einer bestimmten Wellenlänge.

Als Ausführungsbeispiel dient die Ringerweiterung von 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(trans-styryl)-cyclopropan (8) in Dekalin bei 178.5°C.

1.0 mg 8 wurden in 25.0 ml Dekalin gelöst ($1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und auf 12 Ampullen à 2 ml verteilt; die Glasampullen hatte man durch Spülen mit rauchender Salpetersäure, dest. Wasser und Aceton gereinigt und über Nacht bei 130°C getrocknet. Man schmolz die gefüllten Ampullen unter Stickstoff ab, befestigte sie in einem Halter und tauchte diesen in einen auf die Meßtemp. vorgeheizten COLORA-Ultrathermostaten (Typ HT 13) mit Polyglykol-Füllung vollständig ein. Nach 20 min war die Badtemperatur wieder konstant. Man entnahm die erste Ampulle, unterbrach die Reaktion durch Abschrecken mit Eiswasser und bestimmte die Extinktion E_0 bei 270 nm in einer 0.5 cm-Quarzküvette. In gleicher Weise bestimmte man die Extinktionen E_t der übrigen Proben. Nach ca. 8 Halbwertszeiten ent-

nahm man die letzte Probe und bestimmte die Endextinktion E_{∞} (Tab. 26).

Die Auswertung der kinetischen Daten erfolgte mit dem experimentellen Endwert, der in einigen Fällen wie in Tab. 26 geringfügig korrigiert werden mußte und der stets höher ausfiel als der für die Cyclopentene berechnete Wert E_{th} .

Tab. 26. Ringerweiterung von 2,2-Di-(4-methoxy-phenyl)-1-(trans-styryl)-cyclopropan (8) in Dekalin bei 178.5°C

t (min)	E_t	$E_t - E_{\infty}$	$\log \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_t - E_{\infty}}$
0	1.275	0.939	0.000
5	1.11	0.774	0.084
10	0.960	0.624	0.177
15	0.845	0.509	0.266
20	0.752	0.416	0.354
25	0.678	0.342	0.439
30	0.622	0.286	0.516
35	0.573	0.237	0.598
40	0.532	0.196	0.680
50	0.472	0.136	0.840
60	0.423	0.087	1.033
250	0.331		
korrigiert	0.336		
E_{th}	0.266		

Aus der graphischen Darstellung der Abb. 20 errechnet sich anhand der Steigung der optimalen Geraden

$$k = \frac{2.303 \cdot 1.025}{60 \cdot 60} (\text{s}^{-1}) = 6.57 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})$$

Eine Parallelmessung ergab $6.66 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})$.

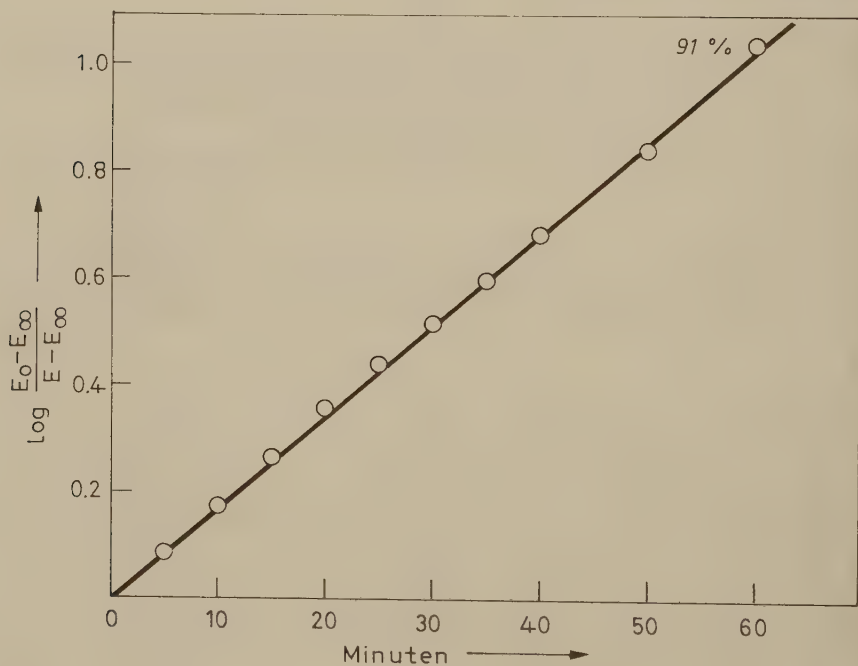


Abb. 20. Kinetik der Ringerweiterung von 2,2-Di-(4-methoxyphenyl)-1-(trans-styryl)-cyclopropan (8) in Dekalin bei 178.5°C

Nach dem gleichen Verfahren wurde die Ringerweiterung der übrigen trans-Styryl-cyclopropane kinetisch verfolgt. Tab. 27 enthält die Anfangs- und Endextinktionen, die Meßwellenlängen sowie die gemessenen Umsätze. In Tab. 7-9 finden sich die RG-Konstanten.

Tab. 27. Anfangs- und Endextinktionen, Meßwellenlängen und Umsätze für die Ringerweiterung der 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane 6-14 in Dekalin

Formel-Nr.	E_0	E_{∞}	E_{th}	λ (nm)	gemessen bis % Umsatz
<u>6</u>	0.875	0.199	0.093	303	82
<u>7</u>	0.959	0.275	0.228	268	94
	1.23	0.363	0.284	268	95
<u>8</u>	1.275	0.331	0.266	270	91
	0.762	0.196	0.159	270	94
<u>9</u>	0.825	0.209	0.124	268	90
	0.578	0.139	0.099	268	86
<u>10</u>	0.765	0.581	0.387	261	81
<u>11</u>	0.731	0.485	0.181	265	77
	0.728	0.479	0.181	265	76
<u>12</u>	0.769	0.040	0.039	336	85
	0.509	0.030	0.033	336	82
<u>13</u>	0.970	0.350	0.198	273	79
	0.945	0.376	0.209	273	86
<u>14</u>	0.787	0.375		295	85

B. N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine)

Die Ringerweiterung der N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine) wurde UV-spektrophotometrisch nach dem gleichen Verfahren verfolgt. Ein Beispiel ist in Tab. 28 wiedergegeben.

Tab. 28. Ringerweiterung von N-Benzyliden-[2,2-di-(4-chlorphenyl)-cyclopropylamin] (32) in Dekalin bei 151.0°C; 2.15 mg in 50 ml Dekalin, 0.5 cm-Küvette, $\lambda = 262.5 \text{ nm}$

t (min)	E_t	$E_t - E_{\infty}$	$\log \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_t - E_{\infty}}$
0	1.12	0.755	0.000
15	1.035	0.670	0.052
30	0.970	0.605	0.096
50	0.895	0.530	0.154
70	0.815	0.450	0.225
95	0.745	0.380	0.298
120	0.670	0.305	0.394
150	0.621	0.256	0.470
180	0.569	0.204	0.568
270	0.470	0.105	0.857
1200	0.343		
korrigiert	0.365		
E_{th}	0.171		

Aus der graphischen Darstellung entnimmt man die Geradensteigung und errechnet

$$k = \frac{2.303 \cdot 0.857}{270 \cdot 60} = 12.2 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

In gleicher Weise wurde die Ringerweiterung der übrigen Azomethine kinetisch verfolgt. Tab. 29 enthält Anfangs- und Endextinktionen, Meßwellenlängen und gemessene Umsätze. Die Tabelle 12 bietet die RG-Konstanten.

Tab. 29. Anfangs- und Endextinktionen, Meßwellenlängen und Umsätze für die Ringerweiterung der N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine) 30-33 in Dekalin

Formel-Nr.	E_0	E_{∞}	E_{th}	λ (nm)	gemessen bis % Umsatz
<u>30</u>	1.20	0.261	0.118	263	84
	0.995	0.236	0.118	263	88
<u>31</u>	0.935	0.315	0.111	265	94
	0.965	0.323	0.111	265	89
<u>32</u>	1.14	0.336	0.171	262.5	84
	1.12	0.343	0.171	262.5	86
<u>33</u>	0.999	0.371	0.253	305	76

C. [3,3-D₂]N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis- und trans-1,2-diphenyl-
cyclopropylamine)

1. Kinetische Methode

Für jede Messung löste man ca. 220 mg 37 bzw. 41 in 0.4 ml säure-freiem CDCl₃ und schmolz unter Stickstoff in ein NMR-Rohr ein. Zur Zeit t=0 wurde es in einen auf die Meßtemp. vorgeheizten COLORA-Ultrathermostaten (Typ HT 13) mit Polyglykol-Füllung gebracht. Nach definierten Zeitabständen nahm man das Röhrchen heraus, unterbrach die Reaktion durch Abkühlen mit Eiswasser und nahm das NMR-Spektrum im Bereich der Pyrrolin-H und Cyclopropan-H mit sweep width 250 (1 ppm = 12 cm) auf.

Je eine Messung wurde ausgehend von 37 bzw. 41 bei 59.9°C, 69.9°C, 75.0°C und 79.8°C vorgenommen. Bei 64.8°C verfolgte man nur die Isomerisierung von 41. Nach 10-12 Halbwertszeiten waren im NMR-Spektrum nur die Signale von 85 und 86 zu erkennen.

Für die quantitative Produktanalyse photokopierte man jedes einzelne Spektrum und bestimmte die Signalflächen (Abb. 11) durch Ausschneiden und Wägen. Mit Massen A bis F der einzelnen Peaks errechnet sich die Gesamtsumme zu $S = (A+C)/2 + (B+D)/2 + E + F$. Man setzte diese Summe für jeden Meßpunkt gleich 100 %. Dann ergeben sich die proz. Anteile der vier Komponenten am Reaktionsgemisch zu

$$\begin{aligned} \% (37) &= 100 E/S & \% (41) &= 100 F/S & \% (85) &= 100 (A+C)/2S \\ \% (86) &= 100 (B+D)/2S. \end{aligned}$$

In Tab. 30 und 31 finden sich die Zeit-Umsatz-Kurven für die Thermolyse von 37 bzw. 41, die in Abb. 12 und 13 zusammen mit den nach Lit. 52 berechneten Umsatzkurven graphisch dargestellt sind. In Tab. 15 werden die aus den experimentellen Umsatzkurven durch Iteration berechneten k_A bis k_F aufgeführt.

Tab. 30. Zeit-Umsatz-Kurven für das Vierkomponenten-System bei der Thermolyse von 37 in $CDCl_3$ bei $79.8^\circ C$

Zeit	<u>37</u>	<u>41</u>	<u>85</u>	<u>86</u>
0	100	0	0	0
5	80.4	5.8	3.3	10.5
15	60.	5.5	3.7	18.2
20	55.7	9.8	4.2	27.3
25	50.4	11.1	4.9	33.6
35	40.4	10.7	6.4	40.6
45	36.1	10.9	6.5	46.4
50	31.3	10.4	6.7	51.2
57	26.1	10.2	7.5	56.1
64	23.4	9.7	8.2	58.7
71	19.5	9.3	8.6	62.6
78	17.6	8.3	9.8	64.3
85	15.1	7.5	10.3	67.2
92	13.2	6.6	10.2	70.1
99	11.0	5.7	10.5	72.8
106	9.7	5.4	11.3	73.6
113	8.1	4.4	11.8	75.7

Tab. 31. Zeit Umsatz-Kurven für das Vierkomponenten-System bei der Thermolyse von 41 in CDCl_3 bei 79.8°C

t (min)	% <u>41</u>	% <u>40</u>	% <u>85</u>	% <u>86</u>
0	100	0	0	0
8	77.2	6.3	6.2	10.3
15	66.1	8.5	8.3	17.2
22	54.3	11.5	11.0	23.2
29	43.7	13.1	12.9	30.3
36	36.2	12.6	15.6	35.6
43	29.9	12.8	16.9	40.5
50	25.5	12.0	18.3	44.2
57	21.3	11.7	18.7	48.4
64	18.0	10.7	20.1	51.2
71	14.7	10.5	20.8	53.9
78	12.7	9.5	22.1	55.7
85	10.6	7.7	22.5	59.2
92	8.5	8.1	23.9	59.6
99	6.9	6.6	23.4	63.0
106	6.3	6.7	24.2	62.8
113	5.2	5.2	24.8	64.7

2. Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Temperaturabhängigkeit von RG-Konstanten beschreibt die ARRHENIUS-Gleichung:

$$\log k_A = \log A - \frac{E_A}{2.303 \cdot RT}$$

Dabei wird A als Häufigkeitsfaktor und E_A als Aktivierungsenergie bezeichnet. Trägt man $\log k_A$ gegen $1/T$ auf, so läßt sich aus der Geradensteigung c die Aktivierungsenergie E_A berechnen:

$$E_A = -4.576 \cdot c$$

$\log A$ ergibt sich für ein beliebiges Wertepaar aus $\log k_A$ und T nach

$$\log A = \log k_A + \frac{E_A}{4.576 \cdot T}$$

Die EYRING-Gleichung erlaubt die Bestimmung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$:

$$\log \frac{k_A}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T}$$

k_B = BOLTZMANN-Konstante

h = PLANCKsches Wirkungsquantum

Bei der graphischen Auswertung trägt man $\log k_A/T$ gegen $1/T$ auf und kann aus der Geradensteigung c' die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ bestimmen.

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot c'$$

Für die Berechnung der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ formt man die EYRING-Gleichung um:

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\log k_A - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T}$$

(k_A in s^{-1} , T in K, E_A und $\Delta H^\ddagger$ in cal/mol, $\Delta S^\ddagger$ in Clausius = cal/grad·mol)

Abb. 21 zeigt als Beispiel die graphische Darstellung, die mit Hilfe der Daten der Tab. 32a gezeichnet wurde.

Tab. 32. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Tab. 15

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^5 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k + 6$	$\log k/T + 9$
a) <u>37</u> $\rightarrow$ <u>41</u> mit k_A					
332.9	3.004	2.522	1.46	1.164	1.642
337.8	2.960	2.529	2.43	1.386	1.851
342.9	2.916	2.535	4.90	1.690	2.155
348.0	2.874	2.542	9.15	1.961	2.419
352.8	2.835	2.548	13.4	2.127	2.579
b) <u>41</u> $\rightarrow$ <u>37</u> mit k_B					
332.9	3.004	2.522	1.87	1.272	1.750
337.8	2.960	2.529	2.84	1.453	1.924
342.9	2.916	2.535	6.00	1.778	2.243
348.0	2.874	2.542	10.8	2.033	2.491
352.8	2.835	2.548	15.2	2.182	2.634

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^5 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k + 6$	$\log k/T + 9$
c) <u>37</u> $\rightarrow$ <u>85</u> mit k_C					
332.9	3.004	2.522	0.243	0.386	0.864
337.8	2.960	2.529	0.400	0.602	1.073
342.9	2.916	2.535	0.800	0.903	1.368
348.0	2.874	2.542	1.47	1.167	1.625
352.8	2.835	2.548	2.37	1.375	1.827
d) <u>41</u> $\rightarrow$ <u>85</u> mit k_D					
332.9	3.004	2.522	1.33	1.124	1.602
337.8	2.960	2.529	2.20	1.342	1.813
342.9	2.916	2.535	4.40	1.644	2.109
348.0	2.874	2.542	8.90	1.949	2.407
352.8	2.835	2.548	11.0	2.041	2.493
e) <u>37</u> $\rightarrow$ <u>86</u> mit k_E					
332.9	3.004	2.522	3.20	1.505	1.983
337.8	2.960	2.529	5.25	1.720	2.191
342.9	2.916	2.535	10.0	2.000	2.465
348.0	2.874	2.542	15.3	2.185	2.643
352.8	2.835	2.548	25.6	2.408	2.860
f) <u>41</u> $\rightarrow$ <u>86</u> mit k_F					
332.9	3.004	2.522	2.92	1.465	1.943
337.8	2.960	2.529	4.75	1.677	2.148
342.9	2.916	2.535	9.30	1.969	2.434
348.0	2.874	2.542	17.4	2.241	2.699
352.8	2.835	2.548	23.2	2.366	2.818

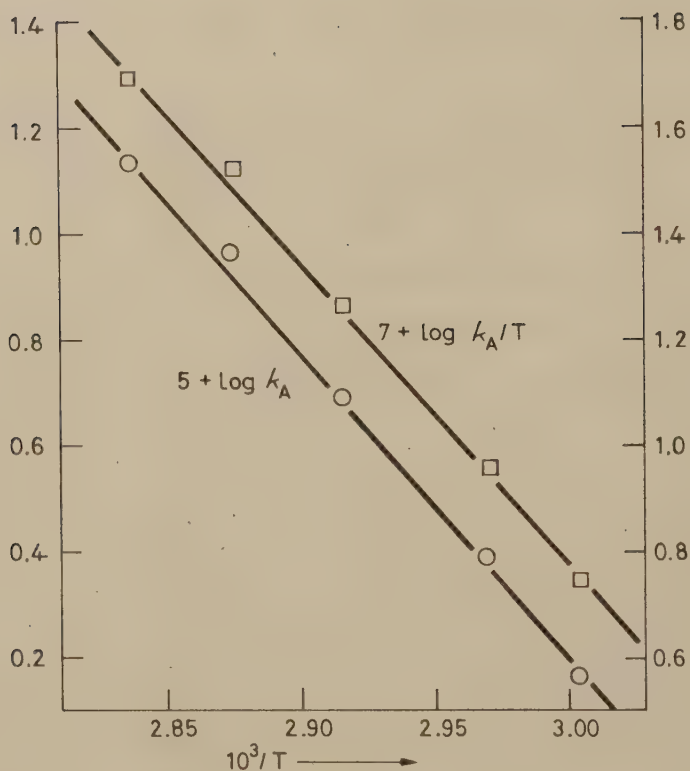


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die cis-trans-Isomerisierung 37 $\rightarrow$ 41 in CDCl_3

Mit den Steigungen $c = -5.694$ und $c' = -5.533$ erhält man folgende Werte für Weg A:

$$E_A = 4.576 \cdot 5.694 = 26.1 \text{ kcal/mol}$$

Mit den Werten für 332.9 K ergibt sich:

$$\log A = 0.164 - 5 + \frac{26 \cdot 100}{4.576 \cdot 332.9} = 12.3$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 4.576 \cdot 5.533 = 25.3 \text{ kcal/mol}$$

Mit den Werten für 332.9 K berechnet man

$$\Delta S^{\ddagger} = 4.576 (0.164 - 5 - 10.32 - 2.522) + \frac{25 \cdot 300}{332.9} = -4.9 \text{ Clausius}$$

In Tab. 15 sind die mit dem Rechenprogramm ARRHEY ermittelten Aktivierungsparameter wiedergegeben.

D. N-Aryliden-(1,2,2-triphenylcyclopropylamine)

1. Methode

Die Ringerweiterung der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine) wurde UV-spektrophotometrisch in thermostatisierten 1 cm-Quarzküvetten verfolgt. Dazu wurde der Küvettenkasten des UV-Spektrographen ZEISS PMQ II an einen mit Wasser gefüllten COLORA-Ultrathermostaten angeschlossen.

Man wog 0.5-1.0 mg der Azomethine genau ab, löste in 25.0 ml Cyclohexan bzw. Dekalin und brachte die Lösung in die auf die Meßtemp. vorgeheizte Küvette. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement in der Küvette. Nach ca. 20 min wurde die Extinktion E_0 bei der angegebenen Wellenlänge abgelesen, worauf in bestimmten Zeitabständen die E_t -Werte gemessen wurden. Nach 10-12 Halbwertszeiten ermittelte man die Endextinktion E_{∞} . Tab. 33 zeigt am Beispiel der Ringerweiterung von 127 einen kinetischen Versuch. Aus der graphischen Darstellung erhält man

$$k = \frac{2.303 \cdot 0.804}{130 \cdot 60} = 23.7 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Tab. 33. Kinetik der Ringerweiterung von N-Benzyliden-(1,2,2-tri-phenyl-cyclopropylamin) (127) zu 130 in Cyclohexan bei 50.3°C; 1.0 mg in 25 ml, $\lambda = 272.5 \text{ nm}$

t (min)	E_t	$E_t - E_\infty$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
0	1.22	0.871	0.000
5	1.17	0.821	0.026
10	1.11	0.761	0.059
15	1.06	0.711	0.089
20	1.01	0.661	0.120
25	0.960	0.611	0.155
30	0.925	0.576	0.180
35	0.885	0.536	0.212
40	0.845	0.496	0.245
45	0.815	0.466	0.272
50	0.780	0.431	0.306
55	0.750	0.401	0.338
60	0.721	0.372	0.370
70	0.671	0.322	0.433
80	0.629	0.280	0.494
95	0.572	0.223	0.592
110	0.529	0.180	0.685
130	0.483	0.134	0.813
600	0.349		
E_{th}	0.343		

Tab. 34 enthält Anfangs- und Endextinktionen, die Meßwellenlängen und die gemessenen Umsätze. Die RG-Konstanten finden sich in Tab. 21.

Tab. 34. Anfangs- und Endextinktionen, Meßwellenlängen und Umsätze für die Ringerweiterung der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine) 127-129 und 54

Formel-Nr.	E ₀	E _∞	E _{th}	λ (nm)	gemessen bis % Umsatz
<u>127</u>	1.22	0.349	0.343	272.5	85
	0.990	0.264	0.274	272.5	87
<u>128</u>	0.860	0.119	0.115	287.5	87
	0.780	0.125	0.097	287.5	83
<u>129</u>	0.820	0.131	0.090	321	90
	0.728	0.140	0.090	321	88
<u>54</u>	0.975	0.124	a	313	83
a Rohprodukt eingesetzt					

2. Aktivierungsparameter

Tab. 35. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die Ring-
erweiterung von 127 zu 130 zu Dekalin

T (K)	$10^3/T$	$\log T$	$10^5 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k + 5$	$\log k/T + 7$
313.3	3.192	2.496	7.1	0.852	0.356
318.0	3.145	2.502	12.4	1.094	0.592
322.8	3.098	2.509	23.1	1.364	0.855
327.8	3.051	2.516	39.7	1.599	1.083
332.8	3.005	2.522	72.1	1.858	1.336

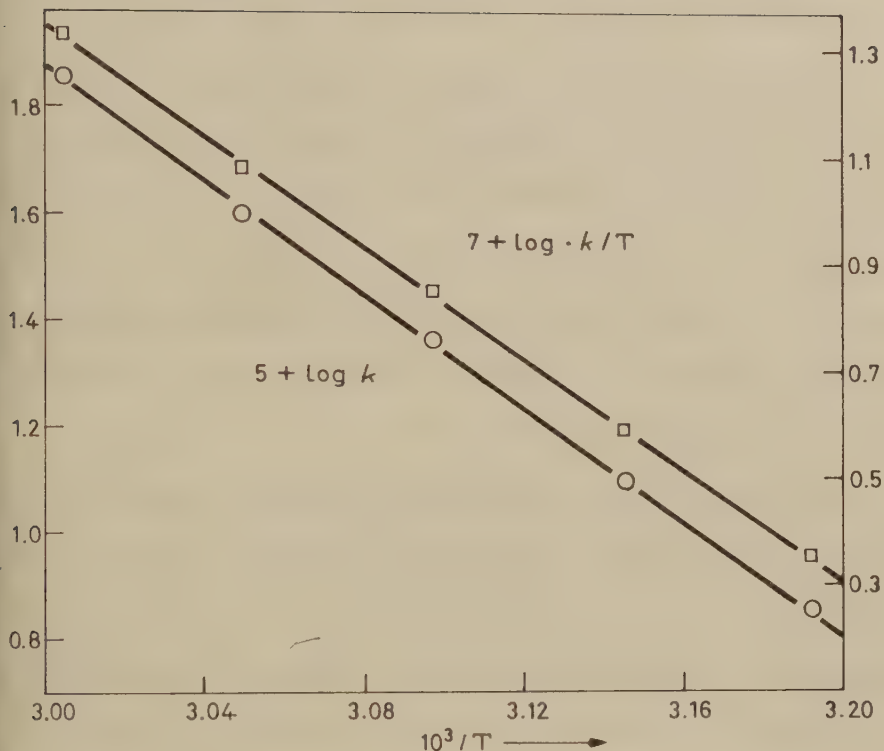


Abb. 22. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Ringerweiterung von N-Benzyliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamin) (127) in Dekalin

E. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin

Die thermische Ringöffnung von 53 wurde NMR-spektroskopisch anhand der Abnahme des Cyclopropan-H-Signals bei τ 7.72 gegenüber einem mitgeführten Standard in drei Lösungsmitteln kinetisch verfolgt. Als Standard wurde Tetramethyl-1,3-cyclobutandion verwendet.

205 mg 53 und 7 mg Standard wurden unter Stickstoff in 0.5 ml absol. Benzol bzw. Benzonitril gelöst und in ein NMR-Rohr eingeschmolzen. Die Probe wurde zur Zeit $t=0$ in einen auf die Meßtemp. vorgeheizten COLORA-Ultrathermostaten mit Wasserfüllung gebracht und zu definierten Zeiten entnommen und abgekühlt. Die Signale des Cyclopropan-H und des Standards wurden 5fach gedehnt ($1 \text{ ppm} = 30 \text{ cm}$) aufgezeichnet, photokopiert, ausgeschnitten und gewogen. Für jeden Meßpunkt wurde das Verhältnis der Fläche des Cyclopropan-H zu der Fläche des Standardsignals bestimmt. Das Verhältnis zur Zeit $t=0$ setzte man gleich 100 % und errechnete aus den späteren Werten die proz. Abnahme von 53.

Die Ringöffnung von 53 in Methanol lief schon bei Raumtemp. genügend rasch ab. Man löste 2.00 g 53 unter Stickstoff in einem 100 ml-Rundkolben, der einen Aufsatz zur Probenahme unter Schutzgas trug, in 55 ml absol. Methanol und brachte in einen vorgeheizten Thermostaten. Nach 5 min war die Temp. wieder konstant, und man entnahm in definierten Zeitabständen durch ein Gummi-Septum jeweils 5.0 ml Lösung, die man in vorgekühlte Kolben pipettierte. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C abgezogen und der Rückstand 30 min im Hochvak. getrocknet. Zu jeder Probe gab man 0.6 ml einer Lösung von 81 mg Standard in 7.0 ml CDCl_3 , füllte in ein NMR-Rohr und nahm das NMR-Spektrum auf. Die Auswertung erfolgte wie oben. Tab. 36 und Abb. 23 geben den kinetischen Versuch in Methanol wieder. Tab. 25 enthält die RG-Konstanten für die Thermolyse in den drei Lösungsmitteln.

Tab. 36. Ringöffnung von 53 in Methanol bei 39.8°C

t (min)	A _t %	$\frac{A_o}{A_t}$	$\log \frac{A_o}{A_t}$
0	100.0	1.000	0.000
20	91.0	1.099	0.041
40	73.1	1.368	0.136
60	71.6	1.399	0.146
80	66.1	1.513	0.180
102	57.6	1.739	0.240
120	56.6	1.770	0.248
160	41.6	2.410	0.382
182	38.4	2.605	0.416

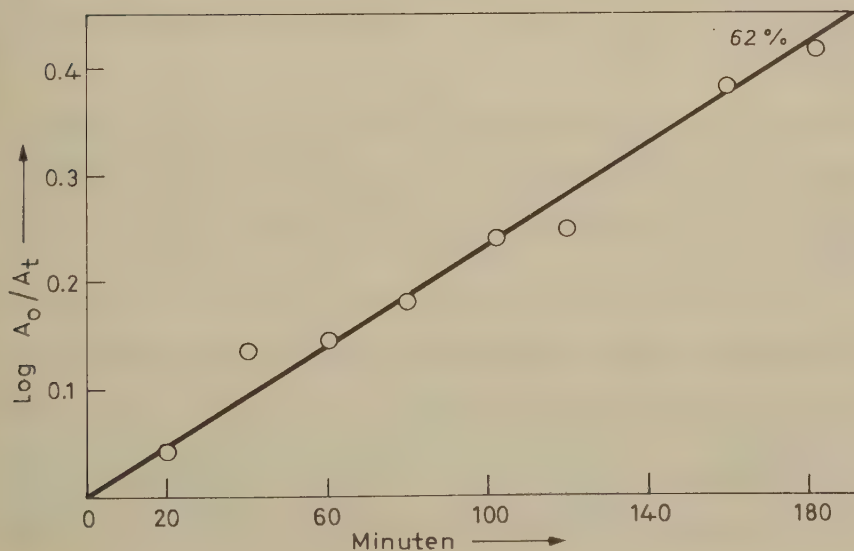


Abb. 23. Kinetik der Thermolyse von 53 in Methanol bei 39.8°C

ZUSAMMENFASSUNG

1. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die im Münchner Arbeitskreis begonnenen Untersuchungen zur Ringerweiterung der Styryl-cyclopropane und ihrer Heteroanalogen fortgesetzt. Modelle waren die 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane, die N-(4-Nitro-benzyliden)-(cis- und trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamine) sowie ihre $[3,3-D_2]$ -Derivate, die N-Alkyliden-(cis- und trans-1,2-diphenyl-cyclopropylamine) und deren $[3,3-D_2]$ -Derivate und die N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine).
2. Bei der Thermolyse gehen die 2,2-Diaryl-1-(trans-2-aryl-vinyl)-cyclopropane praktisch quantitativ in 3,4,4-Triaryl-cyclopentene über. Die Geschwindigkeit der Ringerweiterung zeigt nur eine geringe Substituentenabhängigkeit. Selbst Kombination elektronenanziehender und elektronenliefernder Substituenten beeinflusst die RG-Konstanten kaum, was gegen eine Zwischenstufe mit zwitterionischem Charakter spricht.
3. Die Thermolyse der N-Aryliden-(2,2-diaryl-cyclopropylamine) liefert die 4,4,5-Triaryl-1-pyrroline. Auch hier zeigen die RG-Konstanten der Ringerweiterung nur eine geringe Substituentenabhängigkeit.
4. Aus den N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenyl-cyclopropylaminen) entstehen Gemische cis-trans-isomerer 1-Pyrroline, bei denen stets das trans-Produkt überwiegt. Aus dem cis-Azomethin entsteht dabei jeweils etwas mehr trans-Pyrrolin als aus dem trans-Azomethin. Die $[3,3-D_2]$ -Derivate erlaubten die kinetische Untersuchung der ther-

mischen Isomerisierung, die zeigte, daß die Ringerweiterung von einer reversiblen cis-trans-Isomerisierung begleitet wird. Die RG-Konstanten für cis-trans-Isomerisierung und Ringerweiterung, die aus den Zeit-Umsatz-Kurven des Vierkomponenten-Systems durch Iteration mit einem Computerprogramm erhalten wurden, liegen in gleicher Größenordnung. Lediglich der Weg vom cis-Azomethin zum cis-Pyrrolin ist deutlich langsamer als die übrigen Schritte. Die Aktivierungsparameter der 6 Einzelschritte wurden ermittelt. Mechanistische Modelle für den sterischen Ablauf und kinetische Daten werden ausführlich diskutiert. Eine Kombination von Einfach- und Doppelrotation der Trimethylen-Zwischenstufen trägt den experimentellen Befunden Rechnung. Die erlaubte sigmatrope Ringerweiterung ist im sterischen Ablauf vom Mechanismus mit Doppelrotation, der einen con- und einen disrotatorischen Schritt enthält, ununterscheidbar. Das Cyclopropan-C-1 kann nach Ringöffnung entweder durch Allylresonanz oder durch α -Effekt des benachbarten Stickstoffs stabilisiert werden.

5. Bei der Thermolyse der N-Alkyliden-Derivate der 1,2-Diphenylcyclopropylamine entstehen Gemische cis-trans-isomerer 1-Pyrroline. Dabei ist ausgehend vom cis-Azomethin das trans-Pyrrolin das Hauptprodukt und vom trans-Azomethin ausgehend das cis-Pyrrolin, was im Rahmen des Reaktionsschemas über Trimethylen-Zwischenstufen mit Kombination von Doppel- und Einfachrotation erklärt werden kann.

6. Bei der Thermolyse der N-(4-Nitro-benzyliden)-(1,2-diphenylcyclopropylamine) in Methylacrylat werden nur die cis-trans-isomeren Ringerweiterungsprodukte gebildet. Hinweise auf eine Disso-

ziation des Trimethylen-Diradikals in 1,3-Dipol und Dipolarophil, wie von FIRESTONE gefordert, werden nicht gefunden.

7. Die Thermolyse der N-Aryliden-(1,2,2-triphenyl-cyclopropylamine) liefert die 5-Aryl-2,4,4-triphenyl-1-pyrroline. Für die Ringerweiterung liegen die Aktivierungsparameter vor. Die RG-Konstanten zeigen keine große Substituentenabhängigkeit. Die Ringerweiterung läuft schon bei niedrigen Temperaturen ab, die der 4-Nitro-benzyliden- und 9-Anthryliden-Derivate bereits bei Raumtemperatur.

8. 1,2,2-Triphenyl-cyclopropylamin geht schon bei 70°C in 1-Imino-1,3,3-triphenylpropan über, das isoliert und charakterisiert wird; für ein weiteres, nicht isoliertes Produkt werden Strukturvorschläge gemacht. Kinetische Untersuchungen lassen keine klare Aussage über die Natur der ringoffenen Zwischenstufe zu.

LITERATURVERZEICHNIS

1. T.S.CHAMBERS und G.B.KISTIAKOWSKI, J.Amer.Chem.Soc. 56, 399 (1934).
2. B.S.RABINOVITCH, E.W.SCHLAG und K.B.WIBERG, J.Chem.Phys. 28, 504 (1958); E.W.SCHLAG und B.S.RABINOVITCH, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5996 (1960).
3. H.M.FREY und R.WALSH, Chem.Reviews 69, 103 (1969); R.G.BERGMAN in "Free Radicals" (J.K.KOCHI, Herausgeber), Wiley-Interscience 1974, Vol. I, S. 191.
4. N.B.SLATER, Proc.Roy.Soc., Ser.A 218, 224 (1953); F.T.SMITH, J.Chem.Phys. 29, 235 (1959).
5. S.W.BENSON, J.Chem.Phys. 34, 524 (1961); H.E.O'NEAL und S.W.BENSON, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968).
6. R.HOFFMANN, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1475 (1968).
7. a. L.SALEM, J.C.S.Chem.Comm. 1970, 981;
b. L.SALEM, Bull.Soc.Chim.France 1970, 3161;
c. Y.JEAN und L.SALEM, J.C.S.Chem.Comm. 1971, 382;
d. L.SALEM und C.ROWLAND, Angew.Chem. 84, 86 (1972);
e. J.A.HORSLEY, Y.JEAN, C.MOSER, L.SALEM, R.M.STEVENS und J.S.WRIGHT, J.Amer.Chem.Soc. 94, 279 (1972);
f. L.SALEM, Privatmitteil. 1974 an R.HUISGEN.
8. J.A.BERSON und J.M.BALQUIST, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7343 (1968).
9. R.J.CRAWFORD und T.R.LYNCH, Can.J.Chem. 46, 1457 (1968).

10. R.G.BERGMAN und W.L.CARTER, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7411 (1969).
11. a. J.A.BERSON und L.D.PEDERSEN, J.Amer.Chem.Soc. 97, 238 (1975);
b. J.A.BERSON, L.D.PEDERSEN und B.D.CARPENTER, J.Amer.Chem.Soc. 97, 240 (1975).
12. R.HOFFMANN, S.SWAMINATHAN, B.G.ODELL und R.GLEITER, J.Amer. Chem.Soc. 92, 7091 (1970).
13. M.J.S.DEWAR und S.KIRSCHNER, J.Amer.Chem.Soc. 96, 5246 (1974).
14. J.P.FREEMAN, D.G.PUCCI und G.BINSCH, J.Org.Chem. 37, 1894 (1972).
15. A.B.CHMURNY und D.J.CRAM, J.Amer.Chem.Soc. 95, 4237 (1973).
16. W.v.E.DOERING und K.SACHDEV, J.Amer.Chem.Soc. 96, 1168 (1974).
17. E.W.YANKEE und D.J.CRAM, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6328 (1970);
E.W.YANKEE, F.D.BADEA, N.E.HOWE und D.J.CRAM, ebenda 95, 4210 (1973); N.E.HOWE, E.W.YANKEE und D.J.CRAM, ebenda 95, 4230 (1973).
18. H.D.MARTIN, Chem.Ber. 107, 477 (1974).
19. C.G.OVERBERGER und A.E.BORCHERT, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1007 (1960).
20. M.C.FLOWERS und H.M.FREY, J.Chem.Soc. 1961, 3547.
21. D.M.GOLDEN, A.S.RODGERS und S.W.BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3196 (1966).
22. M.R.WILLCOTT und V.H.CARGLE, J.Amer.Chem.Soc. 89, 723 (1967).
23. R.B.WOODWARD und R.HOFFMANN, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
24. W.R.ROTH und T.SCHMIDT, 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 215, Frankfurt 1970.
25. P.H.MAZZOCCHI und H.J.TAMBURIN, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7220 (1970).

26. A.OHTA, Universität München, Versuche 1966.
27. J.MULZER, Dissertation, Universität München 1974.
28. C.L.WILSON, J.Chem.Soc. 1967, 58.
29. R.S.ATKINSON und C.W.REES, J.C.S.Chem.Comm. 1967, 1232.
30. R.HUISGEN, R.SUSTMANN und K.BUNGE, Chem.Ber. 105, 1324 (1972).
31. P.CARAMELLA, Universität München, Versuche 1967/68.
32. B.SCHMOLKE, Dissertation, Universität München 1973.
33. P.CARAMELLA, R.HUISGEN und B.SCHMOLKE, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2997, 2999 (1974).
34. R.HUISGEN, Angew.Chem. 75, 604 (1963).
35. Übersicht: A.MAERCKER, Org.Reactions 14, 270 (1965).
36. S.SAREL, J.YOVELL und M.SAREL-IMBER, Angew.Chem. 80, 592 (1968);
H.GÜNTHER, H.KLOSE und D.WENDISCH, Tetrahedron 25, 1531 (1969);
G.R.deMARE und J.S.MARTIN, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5033 (1966);
A.deMEIJERE und W.LÜTTKE, Tetrahedron 25, 2047 (1969).
37. C.PASCUAL, J.MEIER und W.SIMON, Helv.Chim.Acta 49, 164 (1966).
38. H.A.STAAB, Einführung in die theoretische Organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 381.
39. J.WEINSTOCK, J.Org.Chem. 26, 3511 (1961).
40. H.SCHINZ und M.HINDER, Helv.Chim.Acta 30, 1349 (1947).

41. G.R.AMES und W.DAVEY, J.Chem.Soc. 1958, 1794.
42. C.KAISER, J.WEINSTOCK und M.P.OLMSTEAD, Org.Syntheses, Vol. 50, 20 (1970).
43. H.L.PANKE, Universität München, Versuche 1974.
44. K.DAHL, Universität München, Versuche 1966.
45. Übersicht: a) D.H.HEY, Advances Free Radical Chem., Vol. 2, S. 47 (1967); b) D.R.AUGOOD und G.H.WILLIAMS, Chem.Reviews 57, 123 (1957).
46. A.D.WALSH, Trans.Faraday Soc. 45, 179 (1949).
47. Übersichten: A.A.BOTHNER-BY, Advances in Magnetic Resonance 1, 195 (1965); R.C.COOKSON, T.A.CRABB, J.J.FRANKEL und J.HUDEC, Tetrahedron (London), Suppl. 7, 355 (1966).
48. H.GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, S. 109, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1973.
49. M.LEVY und M.SZWARC, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1949 (1955); W.J.HEILMAN, A.REMBAUM und M.SZWARC, J.Chem.Soc. 1957, 1127.
50. A.STREITWIESER Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, New York, S.335, 336 und 398.
51. A.A.FROST und R.G.PEARSON, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 41.
52. E.McLAUGHLIN und R.W.ROZETT, Chem.Tech. 1971, 120.
53. Das Programm wurde von Herrn Dr. R.KNORR freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

54. L.B.RODEWALD und C.H.dePUY, Tetrahedron Lett. 1964, 2951.
55. E.L.ELIEL, N.L.ALLINGER, S.J.ANGYAL und E.A.MORRISON, Conformational Analysis, Interscience Publ. 1965, S. 28.
56. C.G.McCARTY in S.PATAI: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publ., London 1970, S. 363; R.W.LAYER, Chem.Reviews 1963, 489.
57. Übersicht: A.R.FORRESTER, J.M.HAY und R.H.THOMSON, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press 1968, S. 137 - 246.
58. E.ANDLRSOON und P.ANDERSON, Acta Chem.Scand. 20, 2728 (1966).
59. J.W.LINNETT, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2643 (1961); The Electronic Structure of Molecules, Methuen, London 1964, S. 57, 75.
60. K.ZIEGLER, P.ORTH und K.WEBER, Liebigs Ann.Chem. 504, 131 (1933); F.S.D'IAKOVSKII, N.BUBNOV und A.E.SHILOV, Doklad.Akad. Nauk SSR 122, 629 (1958).
61. G.D.MENDENHALL und K.U.INGOLD, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3422 (1973).
62. H.MAYR und R.HUISGEN, THL 1975, 1349.
63. R.SUSTMANN, R.HUISGEN und H.HUBER, Chem.Ber. 100, 1802 (1967).
64. M.KARPLUS, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2870 (1963).
65. S.STERNHELL, Quart.Rev. (London) 23, 236 (1969).
66. A.DAHMEN, H.HAMBERGER, R.HUISGEN und V.MARKOWSKI, J.C.S.Chem. Comm. 1971, 1192.

67. R.A.FIRESTONE, J.Org.Chem. 33, 2285 (1968).
68. R.A.FIRESTONE, J.Chem.Soc. (London) 1970 A, 1570.
69. R.A.FIRESTONE, J.Org.Chem. 37, 2181 (1972).
70. R.HUISGEN, Angew.Chem. 75, 742 (1963).
71. R.HUISGEN, J.Org.Chem. 33, 2291 (1968).
72. W.BIHLMAIER, Universität München, Versuche 1974.
73. P.KRUSIC, P.MEAKIN und J.JESSON, J.Phys.Chem. 61, 1570 (1964).
74. L.K.MONTGOMERY, K.SCHUELLER und P.D.BARTLETT, J.Amer.Chem.Soc. 86, 622 (1964).
75. M.JONES und R.H.LEVIN, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6411 (1969).
76. P.G.GASSMAN, K.T.MANSFIELD und T.J.MURPHY, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4746 (1968).
77. H.E.O'NEAL und S.W.BENSON, Int.J.Chem.Kinet. 2, 423 (1970).
78. R.HUISGEN, H.STANGL, H.J.STURM, R.RAAB und K.BUNGE, Chem.Ber. 105, 1258 (1972).
79. C.H.dePUY, F.W.BREITBEIL und K.R.deBRUIN, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3347 (1966); C.H.dePUY, Acc.Chem.Res. 1968, 33.
80. A.NICKON, J.H.HAMMONS, J.L.LAMBERT und R.O.WILLIAMS, J.Amer. Chem.Soc. 85, 3713 (1963); A.NICKON, J.L.LAMBERT, R.O.WILLIAMS und N.H.WERSTIUK, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3354 (1966).
81. P.S.WHARTON und T.J.BAIR, J.Org.Chem. 31, 2480 (1966).

82. C.KAISER, A.BURGER, L.ZIRNGIBL, C.S.DAVIS und C.L.ZIRKLE, *J.Org.Chem.* 27, 768 (1962).
83. M.E.KUEHNE und J.C.KING, *J.Org.Chem.* 38, 304 (1973).
84. H.M.WALBORSKY und P.E.RONMAN, *J.Org.Chem.* 38, 4213 (1973).
85. K.A.W.PARRY und P.J.ROBINSON, *Int.J.Chem.Kinet.* 5, 27 (1973).
86. C.REICHARDT und K.DIMROTH, *Fortschr.Chem.Forsch.* 11, 1 (1968).
87. G.STEINER, Dissertation, Universität München 1973.
88. W.BUNGE in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1959.
89. A.WEISSBERGER und E.S.PROSKAUER, *Organic Solvents*, Bd. VII von *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publ., New York 1955.
90. Firmenschrift: Lösungsmittelreinigung mit Aluminiumoxid, WOELM-Mitteilungen AL 7.
91. Firmenschrift von E.MERCK, Darmstadt: Sorptionsmittel MERCK für die präparative Schichtchromatographie; H.HALPAAP, *Chem. Ing.Tech.* 35, 488 (1963).
92. W.STAEDEL, E.HAASE und E.MOYAT, *Liebigs Ann.Chem.* 283, 168 (1894).
93. J.GEITTNER, Dissertation, Universität München 1974.
94. D.BETHELL und J.D.CALLISTER, *J.Chem.Soc.* 1963, 3808.
95. J.B.MILLER, *J.Org.Chem.* 24, 560 (1959).

96. P.LAUR, Universität München, Versuche 1960.
97. L.J.SMITH und K.L.HOWARD, Org.Syn.Coll.Vol.III, 351 (1955).
98. P.YATES und B.L.SHAPIRO, J.Org.Chem. 23, 759 (1958).
99. G.L.CLOSS und R.A.MOSS, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).
100. R.KUHN und H.TRISCHMANN, Ann. 611, 117 (1958).
101. L.J.COREY und M.CHAYKOVSKY, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1353 (1965).
102. H.STAUDINGER und J.GOLDSTEIN, Ber.Deut.Chem.Ges. 49, 1924 (1916).
103. H.STAUDINGER und O.KUPFER, Ber.Deut.Chem.Ges. 44, 2197 (1911).
104. R.BALTZLY, N.B.MEHTA, P.B.RUSSEL und R.E.BROOKS, J.Org.Chem. 26, 3669 (1961).
105. C.K.HANCOCK, R.F.GILBY und J.S.WESTMORELAND, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1917 (1957).
106. H.BÖHME und K.HARTKE, Chem.Ber. 93, 1310 (1960).
107. H.GILMAN, Org.Reactions 4, 352 (1960).
108. K.FRIEDRICH und H.HENNING, Chem.Ber. 92, 2756 (1959).
109. R.KETCHAN, D.JAMBOTKAR und L.MARTINELLI, J.Org.Chem. 27, 4666 (1962).
110. V.BIRO, W.VOEGTLI und P.LUEGER, Helv.Chim.Acta 37, 2230 (1954).
111. P.R.SCHILDNECK, Org.Syn. 17, 51 (1937).

Lebenslauf

Am 29. November 1945 wurde ich als Sohn des Reg.-Oberamtsrats Kurt Schröder und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Jammers, in St. Tönis (Kreis Kempen-Krefeld) geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Krefeld, Hamburg-Barmbek und Köln-Sülz trat ich Ostern 1956 in das Apostelgymnasium in Köln über, das ich bis Juni 1961 besuchte. Im selben Monat zog ich mit meinen Eltern von Köln nach Starnberg um und besuchte nun das Realgymnasium Starnberg, dessen Reifezeugnis ich 1965 erwarb.

Im Wintersemester 1965/66 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München und legte dort im Februar 1968 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1970 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit September 1970 arbeitete ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Von April 1967 bis August 1971 war ich Stipendiat der Bischöflichen Studienförderung Cusanuswerk. Als wissenschaftliche Hilfskraft war ich von September 1970 bis Januar 1972 beschäftigt; seit Januar 1972 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

